

# UNTERSUCHUNGEN ZUR GRAPHITKEIMBILDUNG IN GJL-SCHMELZEN

## DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES EINER DOKTORIN  
DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

VORGELEGT VON

DIPL.-ING. ANDREIA SOMMERFELD  
AUS ILEANDA, RUMÄNIEN

GENEHMIGT VON DER  
FAKULTÄT FÜR NATUR- UND MATERIALWISSENSCHAFTEN  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT CLAUSTHAL

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG

5. FEBRUAR 2010



Vorsitzender der Promotionskommission  
Prof. Dr.-Ing. Lothar Wagner

Hauptberichterstatteerin  
Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn  
Berichterstatte  
Prof. Dr.-Ing. Bührig-Polaczek





# Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Gießereitechnik am Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal im Rahmen des AiF-Vorhabens Nr. 14388N. Allen meinen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts für Metallurgie möchte ich ein herzliches Dankeschön für die gute Zusammenarbeit und die schönen Jahre am Institut aussprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn für die Betreuung dieser Arbeit und meiner Entwicklung in die faszinierende Welt des Gusseisens, für die vielen wertvollen Diskussionen und für die großzügig gewährte wissenschaftliche Bewegungsfreiheit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Bührig-Polaczek vom Gießerei-Institut der RWTH Aachen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Eisenforschung Düsseldorf, Herrn Dr. Stefan Zaefferer, Frau Monika Nellessen und Herrn Daniel Kurz, danken. Sie haben mich bei der Eisenforschung mit neuen und gängigen Methoden unterstützt. Ebenso gilt mein Dank Frau Silke Lenk, Herrn Bernd Brinkhaus, Herrn Klaus Herrmann, Mitarbeiter der TU Clausthal, sowie Herrn Michael Mathes, Mitarbeiter des Gießerei-Instituts der RWTH Aachen, für die Hilfe bei der Vorbereitung und Messung metallographischer Proben, sowie für die interessanten Diskussionen. Die vielen Proben für meine Forschungsarbeit sind in Zusammenarbeit mit meinen fleißigen Studenten Sebastian Kramer, Björn Dhonau und Sebastian Hellfeier entstanden. Ich danke Euch hierfür und für die Hilfe bei den anschließenden Messungen.

Meinem guten Freund Dr. Bernd Böttger danke ich für die Durchführung der numerischen Simulationen, für seine Geduld und die zahlreichen, langen und interessanten Gespräche.

Meinen lieben Freunden Jan Sauerwald, Dr. Renata Wendelstorf, Dr. Jens Wendelstorf, Dr. Oliver Schneider, Olga Zak, Dr. Hennadiy Zak und Johannes Beckmann möchte ich für die vielen interessanten Gespräche, sowie für ihre Unterstützung und Rückhalt aus meinem ganzen Herzen danken.

Meinem Mann, Dietmar Sommerfeld, möchte ich für seine ansteckende Liebe und Begeisterung für Clausthal und seine unendliche Geduld ganz lieb danken. Auch unseren Familien möchte ich für ihre Unterstützung und Motivation herzlich danken.

Ich hatte das Glück, in diesen Jahren sehr viele, sehr besondere und liebe Menschen kennen zu lernen. Manche haben mich fachlich unterstützt, andere waren eine moralische Stütze oder beides. Bei allen möchte ich mich herzlich bedanken und widme diese Arbeit denen, die mir ein Stück ihres Herzens geschenkt haben und die ein Stück meines Herzens in ihrem aufbewahren.

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde eine Graphitkeimbildungstheorie in GJL-Schmelzen mit naheutektischer Zusammensetzung entwickelt. Die Identifizierung der keimwirksamen Fremdsubstrate für die Graphitbildung ermöglicht eine gezielte Verbesserung des Gefüges bei gleichzeitiger Optimierung der Prozesssicherheit.

Die Graphitkeimbildung war im Laufe der Jahre Thema verschiedener Studien, konnte aber auf Grund der Graphitmorphologie mit gängigen analytischen Methoden und Lösungsansätzen nicht ausreichend untersucht werden. Die Probenherstellung und die Analyse der Proben sind die Grundbausteine für diese Studie.

Die Proben wurden in abgeschrecktem als auch in normal erstarrtem Zustand hergestellt. Für die Untersuchungen ist die Betrachtung des Graphits in einem frühen Stadium der Erstarrung und am Ende der Erstarrung notwendig. Außerdem wurden die Proben geimpft und ungeimpft gegossen, um den Einfluss verschiedener Impfmittel auf die Graphitkeimbildung zu analysieren.

Die Untersuchung der Proben erfolgte mit steigendem Detaillierungsgrad, angefangen mit der Lichtmikroskopie bis hin zur Materialabtragung von Schichten im nm-Bereich mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB). Als Erstes wurde die Eisenmatrix bezüglich eutektischer Körner, Ausscheidungen, Graphitlamellen und abschließend der Graphitzentren untersucht. Für die genaue Studie der Graphitzentren war eine dreidimensionale Betrachtung der Zentren notwendig. Basierend auf den Ergebnissen der metallographischen Untersuchungen wurde eine Graphitkeimbildungstheorie in GJL-Schmelzen an Mangansulfidausscheidungen entwickelt, die mit Hilfe der Softwaretools Thermo-Calc und MICRESS verifiziert und bestätigt wurde.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit ermöglichen die Einstellung eines gewünschten Gefüges über die Gehalte an Mangan und Schwefel, was bisher nur durch das Einsetzen von Impfmitteln möglich ist. Diese Ergebnisse können auch als Methode zur Entwicklung neuartiger Impfmittel verstanden werden. Durch eine optimale Kombination des Ausgangs- und Impfzustandes einer Schmelze kann eine wirtschaftliche Gefügeoptimierung erzielt werden, die in den Gusseisengießereien unmittelbar umgesetzt werden kann.



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	ix
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Fe-C Gleichgewichtsdiagramm . . . . .	6
2.2 Theorie der Keimbildung . . . . .	8
2.2.1 Homogene Keimbildung . . . . .	8
2.2.2 Heterogene Keimbildung . . . . .	11
2.3 Graphitkeimbildungsthesen für Gusseisenschmelzen . . . . .	12
2.3.1 Sulfidkeimtheorie . . . . .	12
2.3.2 SiC-Keim-Theorie . . . . .	14
2.3.3 Graphitkeimtheorie . . . . .	14
2.3.4 Carbidkeimtheorie . . . . .	15
2.3.5 Oxidkeimtheorie . . . . .	15
2.4 Technologische Einflüsse auf das Gusseisengefüge . . . . .	16
2.4.1 Chemische Zusammensetzung . . . . .	16
2.4.2 Der Keimhaushalt . . . . .	18
2.4.3 Die Abkühlungsgeschwindigkeit . . . . .	19
2.5 Software zur numerischen Simulation des Gefüges . . . . .	20
2.5.1 Thermo-Calc . . . . .	20
2.5.2 MICRESS . . . . .	21
<b>3 Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>25</b>
3.1 Planung der Gießversuche . . . . .	25
3.2 Herstellung der Schmelze - Gattierung und Schmelzeführung . . .	28
3.3 Herstellung der Proben . . . . .	30

3.3.1	Gusskörper . . . . .	30
3.3.2	Probenentnahme und -präparation . . . . .	31
3.3.3	Gefügeanalyse . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussionen</b>	<b>37</b>
4.1	Mikroskopische Untersuchungen . . . . .	37
4.1.1	Einfluss der Impfmittel . . . . .	37
4.1.2	Untersuchung der Ausscheidungen . . . . .	38
4.1.3	Graphitzentren . . . . .	43
4.1.4	Ableitung einer Graphitkeimbildungstheorie . . . . .	47
4.1.5	Einfluss verschiedener Elemente und ihrer Gehalte auf die Graphitkeimbildung . . . . .	48
4.1.5.1	Mn-, S-Gehalt und Mn/S-Verhältnis . . . . .	48
4.1.5.2	Magnesium . . . . .	51
4.1.5.3	Sauerstoff . . . . .	53
4.1.5.4	Titan . . . . .	55
4.2	Numerische Simulationen . . . . .	58
4.2.1	Thermo-Calc-Rechnungen . . . . .	58
4.2.1.1	Auswahl der thermodynamischen Datenbank . . . . .	58
4.2.1.2	Ermittlung der Erstarrungs-Abfolge . . . . .	60
4.2.1.3	Sensitivitätsanalyse . . . . .	62
4.2.2	MICRESS-Simulationen . . . . .	65
4.2.2.1	MICRESS-Simulationen . . . . .	65
4.2.2.2	Untersuchung der Keimbildungsbedingungen für Graphit . . . . .	68
4.2.2.3	Einfluss der Variation der Legierungszusammen- setzung auf die Graphitkeimbildung . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>79</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>89</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>93</b>







# Kapitel 1

## Einleitung

Gusseisen mit Lamellengraphit ist der älteste Gusswerkstoff auf Eisenbasis. Eisen war in der Antike nur aus Meteoritenfunden bekannt. Dem Metallurgen dieser Zeit wurde in manchen Kulturen eine enge Verbindung zu den Göttern zugesprochen. Ab ca. 500 v. Chr. war es durch die Entwicklung des Hochofens möglich, durch die Reduktion von Erz zu Eisen, Gusseisen zu erschmelzen. Das erste bekannte Gussstück ist ein eiserner Löwe, der zu dieser Zeit in China gegossen wurde. In Europa erlangte das Gusseisen seine wirtschaftliche Bedeutung erst im 14. Jahrhundert mit der Produktion von Waffen.

Im Laufe der Zeit wurde der Werkstoff stets verbessert und konnte sich durch gute mechanische Eigenschaften und kostengünstige Herstellung als der meist verwendete Gusswerkstoff etablieren. Die Weltjahresproduktion von Eisenwerkstoffen ist laut Berns und Theisen [1] in den letzten Jahren um mehr als 60 % auf rund 1,3 Milliarden Tonnen angestiegen.

Den hohen Marktanforderungen kann Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL) nur durch eine hohe Qualität, Prozesssicherheit und permanente Entwicklung und Verbesserung der Werkstoffeigenschaften standhalten. Die Gussstückeigenschaften hängen entscheidend von der Graphitausbildung und dem Grundgefüge ab. Die Ausbildung der Graphitlamellen und des Grundgefüges von Gusseisen mit Lamellengraphit werden in starkem Maße vom Keimhaushalt der Schmelze beeinflusst. Dabei ist die Keimbildung, das heißt die Ausscheidung des Kohlenstoffs aus der Schmelze, zwingend auf das Vorhandensein von keimbildungsfördernden Fremdsubstraten in ausreichender Zahl angewiesen. Sind nicht genügend Fremd-

## 1. Einleitung

---

substrate in der Schmelze vorhanden, kann die Schmelze teilweise oder vollständig metastabil erstarren.

Zur Steuerung des Keimhaushaltes ist es in den Gießereien üblich, Impfmittel einzusetzen. Die Zugabemenge eines als geeignet getesteten Impfmittels wird häufig über die gesamte Produktion konstant gehalten. Bis heute ist es nicht möglich, den an Verfahren und Gussstückanforderungen angepassten Impfmittelbedarf einer Schmelze in Abhängigkeit von ihrem Keimbildungszustand zielgerecht zu ermitteln, da dieser durch eine Vielzahl von Prozess- und Werkstoffparametern bestimmt ist, die nicht vollständig reproduzierbar eingestellt werden können. Auf Veränderungen des metallurgischen Ausgangszustandes der Schmelze, die Veränderungen des Keimzustandes und des Keimhaushaltes nach sich ziehen, wird nicht durch Veränderungen der Impfmittelmenge oder -zusammensetzung reagiert. Der Keimbildungszustand schwankt dadurch sehr stark. Mögliche Folgen sind Lunker, Abweichungen im Gefüge und daraus resultierende Änderungen der mechanischen Eigenschaften.

Die Keimbildungsbedingungen sind zusammen mit der chemischen Zusammensetzung der Schmelze und den Abkühlungsbedingungen die Haupteinflussgrößen auf das Gefüge und damit auf die mechanischen Eigenschaften (Abb. 1.1).

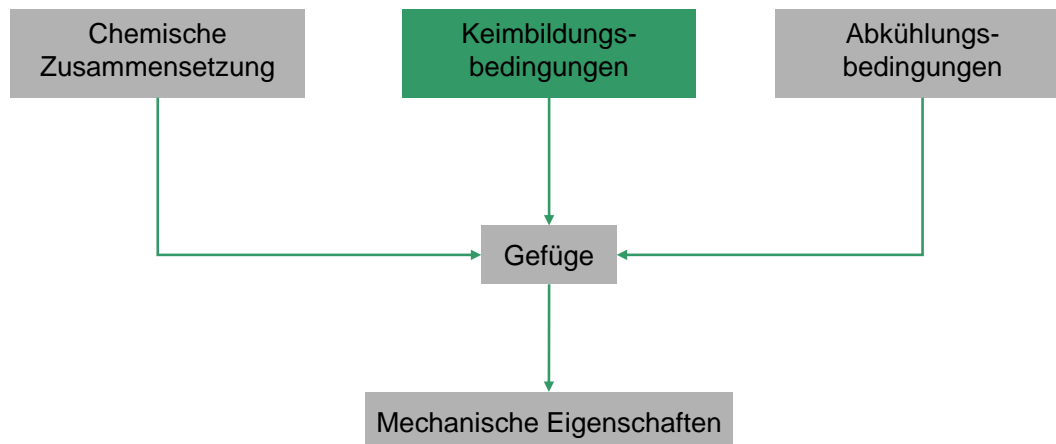


Abbildung 1.1: Haupteinflussgrößen auf das Gefüge und damit auf die mechanischen Eigenschaften

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Erforschung neuer Erkenntnisse zur Graphitkeimbildung in Gusseisen mit Lamellengraphit. Für die Forschung im Rahmen

---

dieser Arbeit werden, ausgehend von einem Basismaterial mit einer konstanten eutektischen Zusammensetzung, der Einfluss verschiedener Legierungselemente, Impfmittel und Abschreckzustände analysiert.

Für die experimentellen Untersuchungen werden Proben hergestellt, die der Erarbeitung von grundlegenden Erkenntnissen zum Vorgang der Keimbildung und der Identifizierung von keimwirksamen Fremdsubstraten für die Graphitausscheidung in Gusseisenschmelzen dienen.

Abbildung 1.2 zeigt eine Übersicht der Gießversuche, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit realisiert worden sind.

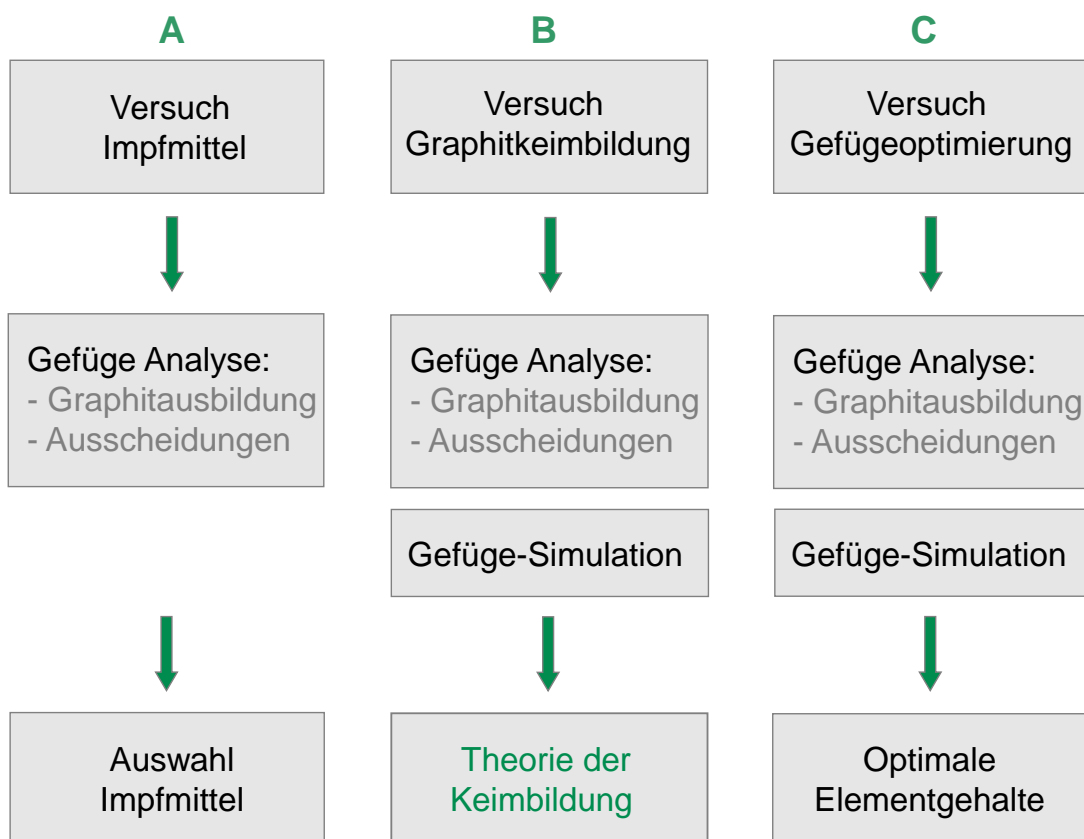


Abbildung 1.2: Übersicht der Gießversuche

Die Versuche sind in drei Gruppen eingeteilt. Die Analyse der resultierenden Proben der Versuchsgruppe A soll Aufschluss über den Einfluss der getesteten Impfmittel auf das Gefüge geben. Das Impfmittel mit der besten Wirkung auf das Gusseisengefüge wird für die Versuchsgruppe B verwendet. Das angestrebte

Ziel der Gruppe B ist eine Theorie der Graphitkeimbildung. Darauf basierend wird die Versuchsgruppe C geplant und durchgeführt. Das angestrebte Resultat dieser Gruppe ist die Optimierung der Elementgehalte für die Entstehung von Graphit und die Bildung von Ausscheidungen.

Der geplante Weg zur Erreichung des Ziels jeder Gruppe besteht aus mikroskopischen Untersuchungen und Gefügesimulationen. Das Ergebnis der Versuchsgruppe A basiert ausschließlich auf mikroskopischen Messungen. Gefügesimulationen sind an dieser Stelle nicht möglich, da die Datenbank der Simulationsprogramme nicht alle Elemente, aus denen die Impfmittel bestehen, beinhaltet.

Die gewonnenen Kenntnisse der drei Versuchsgruppen sollen basierend auf einer neu abgeleiteten Keimbildungstheorie die Einstellung einer definierten chemischen Zusammensetzung ermöglichen, die zu einem optimalen Gefüge führt.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Gusseisen wird als eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit einem Kohlenstoffgehalt von 2,06 - 5 % und mindestens 1 % Silizium definiert [2]. Die Gusseisenlegierungen werden in drei Hauptsorten unterteilt: Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL), Gusseisen mit Vermiculargraphit (GJV) und Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS) (Abb. 2.1).

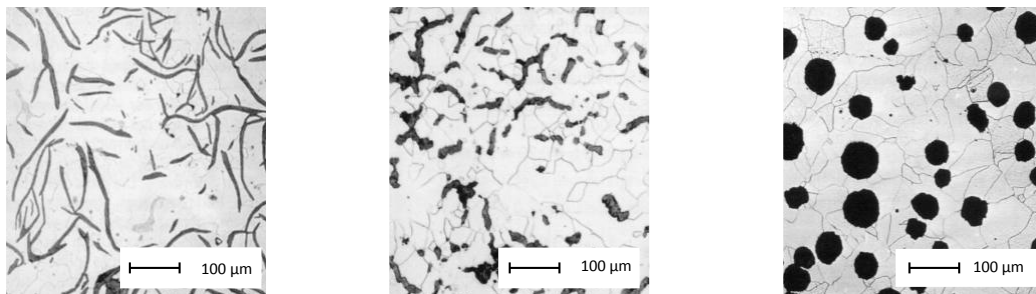


Abbildung 2.1: Formen der Graphitausbildung [3]

Der Name der Gusseisensorte beschreibt die Form der Ausbildung des Kohlenstoffs. Die Graphitmorphologie hat entscheidenden Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften. Als Beispiel ist die Zugfestigkeit der Gusseisenwerkstoffe abhängig

von der Form der Graphitausscheidung, da an dieser im Werkstoff unter Zugbelastung innere Kerbwirkungen entstehen. Je mehr sich die Form der idealen Kugel nähert, desto mehr wird die Zugfestigkeit durch die Eigenschaften der metallischen Grundmatrix mitbestimmt, da die Kerbwirkung dort minimal wird.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer GJL-Legierung. Im Vorfeld der Untersuchungen werden grundlegende Kenntnisse, wie das Fe-C Phasendiagramm, die bestehenden Keimbildungstheorien und allgemeine technologische Einflüsse auf das Gefüge betrachtet. Zusätzlich werden zwei Programme zur Gefügesimulation vorgestellt.

### 2.1 Fe-C Gleichgewichtsdiagramm

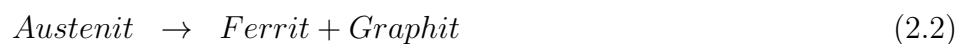
In Abbildung 2.2 ist das Eisen-Kohlenstoff Diagramm bei einem Si-Gehalt von 2,3 % dargestellt. Anhand dieses Diagramms kann der Gleichgewichtserstarrungsverlauf einer für die Forschung im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Gusseisenlegierung (C 3,55 % und Si 2,3 %) verfolgt werden.

Die stabile Kristallisation aus dem schmelzflüssigen Zustand beginnt während der Abkühlung beim Unterschreiten der Liquiduslinie BC'. Bei weiterer Abkühlung scheidet sich Austenit ( $\gamma$ - Mischkristall) aus der Schmelze aus. Die Restschmelze erreicht die eutektische Zusammensetzung im Punkt C' bei einer Temperatur von 1158 °C. Bei der eutektischen Reaktion zerfällt die Restschmelze im stabilen System isotherm in Austenit und Graphit.



Im klassischen Fe-C-Diagramm findet die eutektische Umwandlung bei 1153 °C statt. Die 5 °C Erhöhung der eutektischen Temperatur ist auf Silizium zurückzuführen.

Bei der weiteren Abkühlung der jetzt vollständig erstarrten Legierung scheidet sich durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung des Austenits (Linie E'S') Sekundärgraphit aus. Bei 812 °C findet die eutektoide Umwandlung im Punkt S' statt:



Der eutektoide Punkt ist auch zu einer höheren Temperatur verschoben worden, von 738 °C bei reinem Fe-C auf 812 °C bei Fe-C mit 2,3 % Si. Mit weiterer Temperaturabnahme nimmt die Kohlenstofflöslichkeit des  $\alpha$ -Ferrits ab, und es scheidet sich Tertiär-Graphit aus.

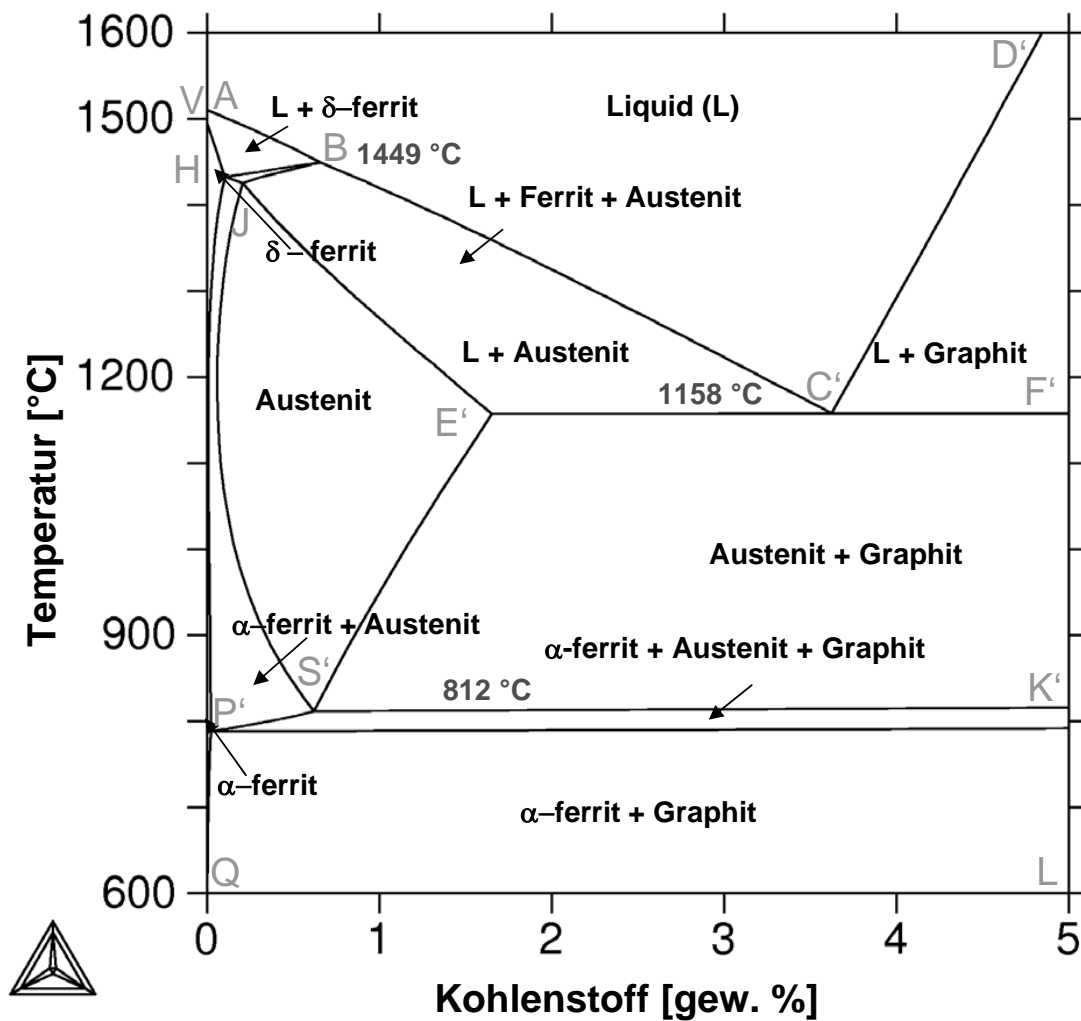


Abbildung 2.2: Fe-C Diagramm bei 2,3 % Si (mit Thermo-Calc berechnetes Diagramm)

### 2.2 Theorie der Keimbildung

Die Kristallisation der Schmelze beginnt an Kristallisationszentren (Keimen), an die sich die Atome der sie umgebenden flüssigen Ausgangsphase bei Temperaturabnahme anlagern [4], [2], [5], [6], [7]. Für diesen Übergang in den festen Zustand wird für jede einzelne Phase mindestens ein Kristallisationskeim benötigt [8]. Die wachstumsfähigen Keime entstehen erst dann, wenn die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur um den Betrag der Unterkühlung  $\Delta T = T_K - T$  unterschritten wird. ( $T_K$  ist die Kristallisationstemperatur bei der sich die feste und die flüssige Phase eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht befinden [4].)

Dieser Vorgang hat eine Änderung des Energieinhalts des Systems zur Folge. Diese Energieänderung wird durch die freie Enthalpie beschrieben, die wie folgt definiert ist:

$$G = H - T \cdot S \quad (2.3)$$

wobei  $G$  die freie Enthalpie (Gibbs Energie),  $H$  die Enthalpie,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $S$  die Entropie bedeuten [4], [9].

In Abbildung 2.3 ist die freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur einer Schmelze in der Umgebung eines Kristallisationspunktes dargestellt.

Bei der Temperatur  $T_{Gl}$  befinden sich feste und flüssige Phase im thermodynamischen Gleichgewicht ( $G_{Kristall} = G_{Schmelze}$ ). Wird diese Gleichgewichtstemperatur um einen Betrag  $\Delta T^* = T_{Gl} - T_K$  unterschritten, entstehen wachstumsfähige Keime. Durch diesen Unterkühlungsbetrag wird eine für die Keimbildung erforderliche Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  bereitgestellt [4].

#### 2.2.1 Homogene Keimbildung

Die homogene Keimbildung ist als Keimbildung in der reinen Schmelze ohne Beteiligung von Fremdkörperoberflächen definiert [10], d. h. die Keime werden direkt aus der Schmelze durch die Verbindung von Atomen gebildet.

Die Änderung der freien Enthalpie bei der Entstehung eines Keims wird durch die Summenkurve der Energien  $\Delta G_V$  und  $\Delta G_O$  definiert (Abb. 2.4) [11].  $\Delta G_V$  ist der



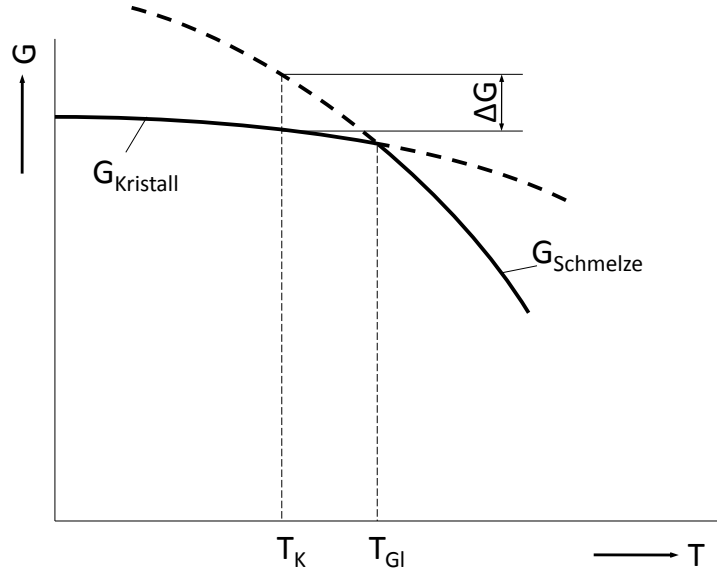


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der freien Enthalpie  $G$  des flüssigen und des festen Zustandes von der Temperatur  $T$  [4]

frei werdende Energiebetrag beim Phasenübergang von flüssig nach fest. Dieser ist dem Volumen eines Keimes proportional.  $\Delta G_O$  ist die aufzuwendende Energie zur Bildung der Oberfläche eines Keimes, d. h. zur Bildung seiner Grenzfläche gegen die ihn umgebende flüssige Phase; sie wirkt dem Phasenübergang entgegen [4]. Die gesamte Änderung der freien Enthalpie bei der Entstehung eines Keimes kann unter Annahme kugelförmiger Keime durch folgende Gleichung nach [12] bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -\Delta G_V + \Delta G_O \\ &= -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma\end{aligned}\quad (2.4)$$

$\Delta g_V$  ist die auf die Volumeneinheit bezogene freie Bildungsenthalpie der festen Phase und  $\sigma$  die Oberflächenenergie der neuen Phase je Flächeneinheit [13].

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass eine Ausscheidung erst dann stabil ist, wenn der Prozess exotherm läuft. Dieses ist erst nach dem Erreichen des kritischen Keimradius  $r^*$  für  $\Delta G_{\text{max}}$  gegeben. Das heißt, bis zur Einstellung

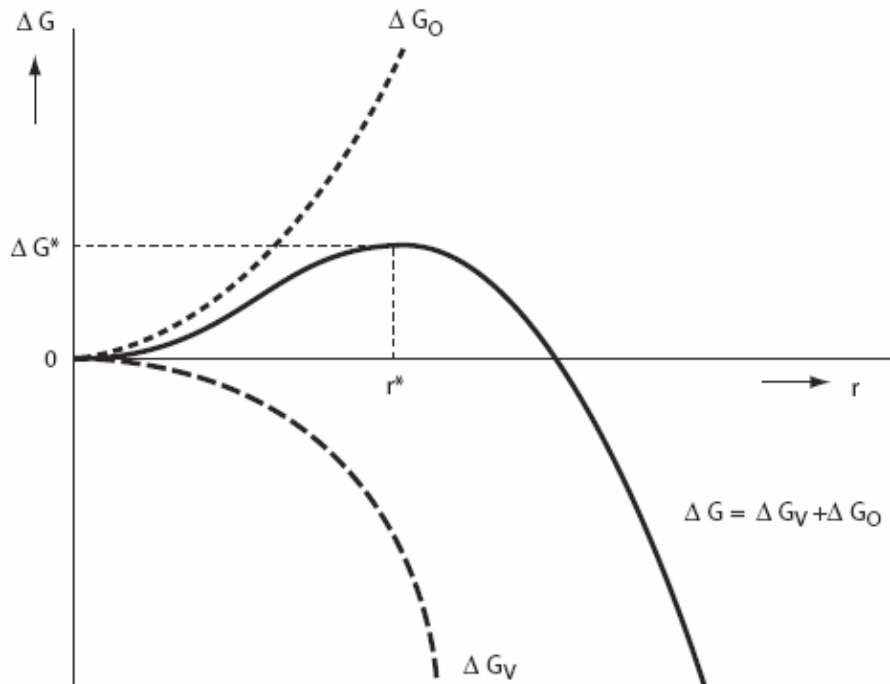


Abbildung 2.4: Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  in Abhängigkeit vom Keimradius  $r$  ( $\Delta G^*$ : maximale Keimbildungsarbeit) [14]

der kritischen Keimgröße wird eine Aktivierungsenergie, die Keimbildungsarbeit, vom System aufgewendet. Des Weiteren bedeutet das auch, dass kleinere Keime, die sich in der endothermen Prozessphase im Aufbau befinden, wieder zerfallen können [13]. Demzufolge durchläuft die Keimbildungsarbeit beim Erzielen des kritischen Keimradius  $r^*$  einen maximalen Wert ( $\Delta G^*$ ).

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma}{\Delta g_V} \quad (2.5)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_V^2} \quad (2.6)$$

### 2.2.2 Heterogene Keimbildung

Die heterogene Keimbildung erfolgt im Gegensatz zu der homogenen Keimbildung durch Anlagerung von Atomen an im System befindlichen Fremdsubstraten [12]. Als Fremdsubstrate wirken z. B. die Tiegelwände, mit denen die Schmelze in Kontakt kommt, oder schon existierende Partikel in der Schmelze, deren Oberflächen hierfür günstige energetische Bedingungen bieten. Die Fremdkeime wirken katalysierend für die Kristallbildung und vermindern die kritische Aktivierungsenthalpie für die Keimbildung, da sie die aufzubringende Grenzflächenenergie gegenüber dem Kristallkeim verringern. Diese stellt in den ersten Stadien der Kristallbildung den dominierenden Anteil der Enthalpie dar [12]. Die kritische Aktivierungsenthalpie bei der heterogenen Keimbildung ist gegeben als [8], [15]:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\theta) \quad (2.7)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.8)$$

$\theta$  ist der Benetzungswinkel zwischen Fremdkeim und Kristall und wird auch Kontaktwinkel genannt (Abb. 2.5). Der Winkel  $\theta$  ist ein Maß für den Grad der Benetzung des Fremdsubstrats durch Keime in Anwesenheit der Schmelze [14].

Bei einer vollständigen Benetzung von Fremdkeim und Kristall ( $\theta = 0, f(\theta) = 0$ ) ergibt sich  $\Delta G_{het}^* = 0$ . In diesem Fall findet eine spontane Kristallisation der Schmelze statt. Für den umgekehrten Fall, dass keine Benetzung zwischen Fremdkeim und Kristall existiert ( $\theta = 180, f(\theta) = 1$ ) erfolgt die Kristallisation der Schmelze wie bei der homogenen Keimbildung [8].

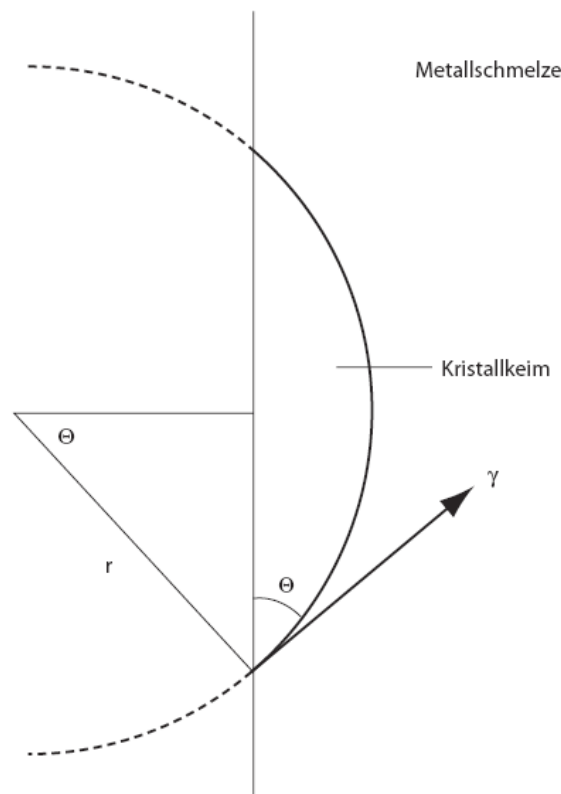


Abbildung 2.5: Entstehung eines kalottenförmigen Metallkeims an der Tiegelschmelze-Wand durch heterogene Keimbildung [14]

## 2.3 Graphitkeimbildungsthesen für Gusseisenschmelzen

### 2.3.1 Sulfidkeimtheorie

Laut Skaland sind die Sulfide in Gusseisenschmelzen sehr stabil und ihre Bildung ist energetisch günstiger als die Bildung von Oxiden [16]. Seine Studien für Guss-eisen mit Kugelgraphit zeigen, dass das keimbildungsfördernde Fremdsupstrat aus den folgenden Partikeln besteht:  $\text{CaS}/\text{MgS}$  in der Mitte,  $\text{MgO} * \text{SiO}_2 / 2\text{MgO} * \text{SiO}_2$  in der Schale und  $\text{XO} * \text{SiO}_2 / \text{XO} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 2\text{SiO}_2$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) an der Oberfläche (Abb. 2.6). Auf einen  $\text{CaS}$ -, bzw.  $\text{MgS}$ -Kern wächst eine Schicht von  $\text{MgO} * \text{SiO}_2$  bzw.  $2\text{MgO} * \text{SiO}_2$  auf. Diese Schicht reagiert an der Kontaktfläche zur Schmelze mit Erdalkalielelementen oder Aluminium aus dem Impfmittel. Es bil-

det sich  $XO * SiO_2$  bzw.  $XO * Al_2O_3 * SiO_2$ ,  $X = Ca, Sr, Ba$ , an der Oberfläche des Fremdsubstrates. Dieses wiederum katalysiert die Abscheidung von Graphit (Abb. 2.6) [17].

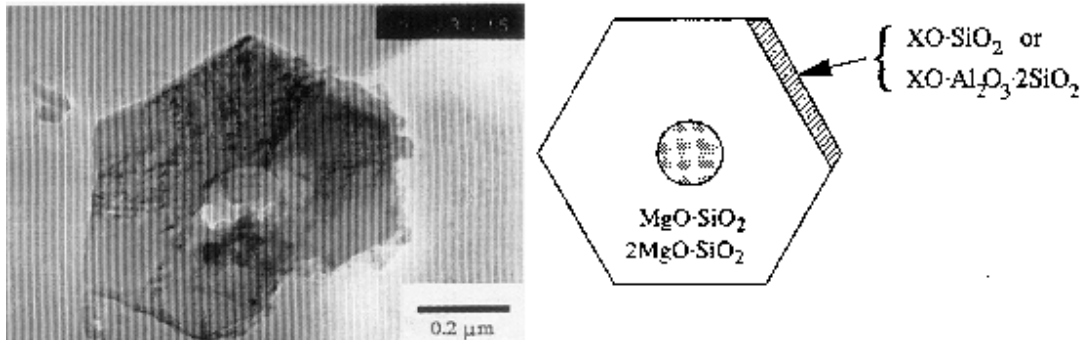


Abbildung 2.6: Keimbildungsförderndes Fremdsubstrat in GJS:

Mitte:  $CaS/MgS$

Schale:  $MgO * SiO_2 / 2MgO * SiO_2$

Oberfläche:  $XO * SiO_2 / XO * Al_2O_3 * 2SiO_2$  [17]

Die Untersuchungen der Keimbildung in GJL-Schmelzen von Riposan et al. [18] deuten darauf hin, dass Mangan-(X)-Schwefel-Verbindungen die hauptsächlichen Substrate für die Graphitausscheidung sind (Abb. 2.7) [19].

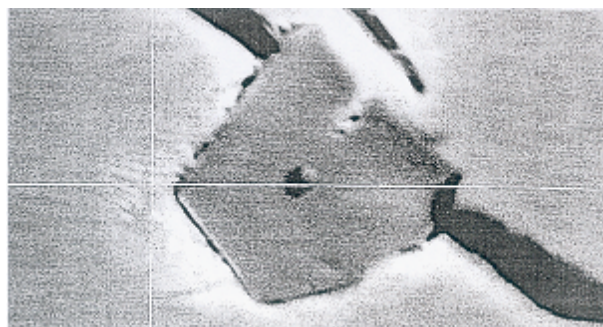


Abbildung 2.7: Keimbildungsförderndes Fremdsubstrat in GJL, Kern enthält Si, Al und O, Schale enthält hauptsächlich Mn und S [19]

Die Analyse dieser Ausscheidungen auf der Matrix zeigt, dass X für Eisen, Aluminium, Calcium, Sauerstoff, Silizium, Strontium, Titan und andere Elemente stehen kann. Aluminium und Sauerstoff wurden im Kern der Einschlüsse festgestellt. Riposan schließt daraus, dass  $Al_2O_3$  für die Graphitkeimbildung von großer

Bedeutung ist. Die aktiven Elemente aus dem Impfmittel (Ca, Ba, Sr, Al) könnten mit dem in der Schmelze gelösten Sauerstoff Oxide bilden, die dann als Keime für die Ausscheidung von (MnX)S dienen würden.

Die Mangansulfide sind die am häufigsten gemessenen Ausscheidungen in der Matrix von Gusseisen mit Lamellengraphit. Allerdings ist es nicht bewiesen, dass diese Ausscheidungen die Graphitkeimbildung fördern.

### 2.3.2 SiC-Keim-Theorie

Frühere Untersuchungen zur Keimbildungsfähigkeit verschiedener Carbide in Gusseisen mit Lamellengraphit von Weis [20] und Lux [21] haben gezeigt, dass sich durch Zugabe von *SiC* die Unterkühlung unter der stabilen eutektischen Gleichgewichtstemperatur verringert und die Zahl der eutektischen Körner erhöht. Die besten Ergebnisse in GJL-Schmelzen sind mit *SiC* erzielt worden, das bewusst partiell oxidiert worden ist. Bei Gusseisen mit Kugelgraphit sind die besten Ergebnisse mit hochreinem *SiC* erzielt worden, das wenig *SiO<sub>2</sub>* enthielt. Dadurch ist die Annahme entstanden, dass sich durch Auflösung des *SiC* kleine, lokal übereutektische Bereiche mit hoher Kohlenstoffaktivität bilden, in denen Graphit-Cluster über einen gewissen Zeitraum thermodynamisch stabil sind. Bisher sind diese Cluster noch nicht experimentell nachgewiesen. Die Cluster dienen im weiteren Verlauf als Keime für die Graphit-Kristallisation.

### 2.3.3 Graphitkeimtheorie

Die Graphitkeimbildung ist laut [22] ein Mechanismus der homogenen Keimbildung. Wang und Frederiksson machen die Annahme, dass eine inhomogene Verteilung des Kohlenstoffs in der Schmelze lokal zu einer Übersättigung führt. Dadurch können sich während der Erstarrung Kohlenstoffpartikel ausscheiden. Die Ausbildung der Kohlenstoffkeime kann aber von vielen unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden, die Teil der Prozessparameter oder der chemischen Zusammensetzung der Schmelze sind. So können zum Beispiel lange Haltezeiten, hohe Überhitzungstemperaturen aber auch die antigrafitisierenden Elemente (Mg, V, Cr, Mo, W, Mn), die die kohlenstoffübersättigten Bereiche auflösen, sich auf die Graphitkeimbildung negativ auswirken. Die graphitisierenden Elemente (Al, Ni,

Cu, Co, P) begünstigen die Graphitkeimbildung. In dem Fall, dass sich die kohlenstoffübersättigten Bereiche auflösen, steht der Kohlenstoff nicht mehr in Form von Partikeln für eine Keimbildung zur Verfügung. Denkbar ist allerdings, dass der Kohlenstoffkeim innerhalb extrem kurzer Zeit wirksam ist und sich weitere Kohlenstoffatome aus der Schmelze anlagern, bevor er sich wieder auflöst.

### 2.3.4 Carbidkeimtheorie

In einer Arbeit von Defranq [23] ist ein Impfeffekt durch Zugabe von Calcium festgestellt worden. Lux [24] postuliert, dass Calcium zunächst zur Bildung von Oxiden und Sulfiden verbraucht wird und das restliche Calcium im desoxidierten Eisen bei der Bildung salzartiger Carbide (z. B.  $CaC_2$ ,  $Al_4C_3$ ) hilft. Kohlenstoff kann auf  $CaC_2$ -Keime epitaktisch aufwachsen. Fras [25] hat Experimente mit calciumhaltigem Impfmittel (FeSi mit Ca bzw. reines Ca) durchgeführt und einen Zutritt von Sauerstoff durch Argonspülung ausgeschlossen. So wurden Sauerstoffgehalte zwischen 15,5 und 53,3 ppm in der Schmelze eingestellt. Die Röntgenphasenanalyse an Schlacken zeigt, dass nach einer Vakuumentgasung in der Schmelze  $CaC_2$  entsteht, während sich unter oxidierenden Bedingungen  $CaC_2$ - $CaO$ -Mischungen bilden.

### 2.3.5 Oxidkeimtheorie

Zwei grundlegende Arbeiten über das Impfen von Gusseisenschmelzen und zu der Oxidkeimtheorie sind von Orths, Weis in [26] und Hofmann, Orths in [27] durchgeführt worden. Diesen Arbeiten ist gemeinsam, dass die Impfung von Gusseisenschmelzen als Desoxidation angesehen wird, bei der Kieselsäure ( $SiO_2$ ) ausfällt, die dann ihrerseits den Graphit ankeimt.

Der Sauerstoffgehalt kann hauptsächlich durch die Entkohlungsreaktion sowie die Überhitzungstemperatur beeinflusst werden [26]. Der Siliziumgehalt dagegen wird weitestgehend durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze und die Zugabe an Impfmitteln eingestellt.

Die Graphitkristallisation bei Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL) ist an nachfolgende Bedingungen geknüpft [26], [27], [28], [29], [30]:

- Das Löslichkeitsprodukt  $[Si] * [O]^2$  muss überschritten sein, d. h.

- die Siliziumkonzentration muss entweder hinreichend hoch sein, insbesondere im Verhältnis zum Mangan, oder durch siliziumhaltige Impfmittel lokal erhöht werden,
  - die Konzentration an Sauerstoff im flüssigen Eisen muss hinreichend hoch sein.
- Die Abkühlung darf nicht zu schnell erfolgen, da die Kieselsäureausfällung stark zeitabhängig ist.
  - Die Kieselsäureausscheidung in der Schmelze ist auf Fremdkeime, wie z. B. Oxide der Elemente Aluminium, Zirkonium, Strontium angewiesen; zu geringe Zusatzmengen bewirken eine unzureichende Impfung bzw. Desoxidation.

## 2.4 Technologische Einflüsse auf das Gusseisengefüge

Die Graphitausbildung wird hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung, dem Keimhaushalt der Schmelze und den Abkühlungsbedingungen beeinflusst.

### 2.4.1 Chemische Zusammensetzung

Die unterschiedlichen Elemente in einer Gusseisenlegierung haben abhängig von ihrer Konzentration in der Schmelze, Einfluss auf die Graphitform und -verteilung, auf die Ausbildung des Grundgefüges und die Ausscheidungen im Gefüge.

Die Elemente Kohlenstoff und Silizium und ihr eingestelltes Verhältnis in der Legierung sind die wichtigsten Parameter für das Gefüge der Gusseisenlegierungen. Das Eutektikum wird mit steigendem Siliziumgehalt zu geringeren Kohlenstoffwerten verschoben. Die Zusammensetzung wird definiert durch das Kohlenstoffäquivalent CE oder den Sättigungsgrad Sc.

$$CE = \%C + 0,31 \cdot \%Si \quad (2.9)$$



oder

$$Sc = \frac{CE}{4,3} \quad (2.10)$$

Silizium wirkt graphit- und ferritstabilisierend, reduziert die Weißeinstrahlungstiefe und verbessert die Fließfähigkeit des Eisens [31]. In die Kategorie der Elemente mit graphitisierender Wirkung gehören außerdem die Elemente Ni, Cu und Co. Gegenteilig wirken die Elemente Cr, V, Ti. Diese Elemente fördern durch die Verschiebung der Unterkühlungsgrenze die Weißerstarrung (Abb. 2.8).

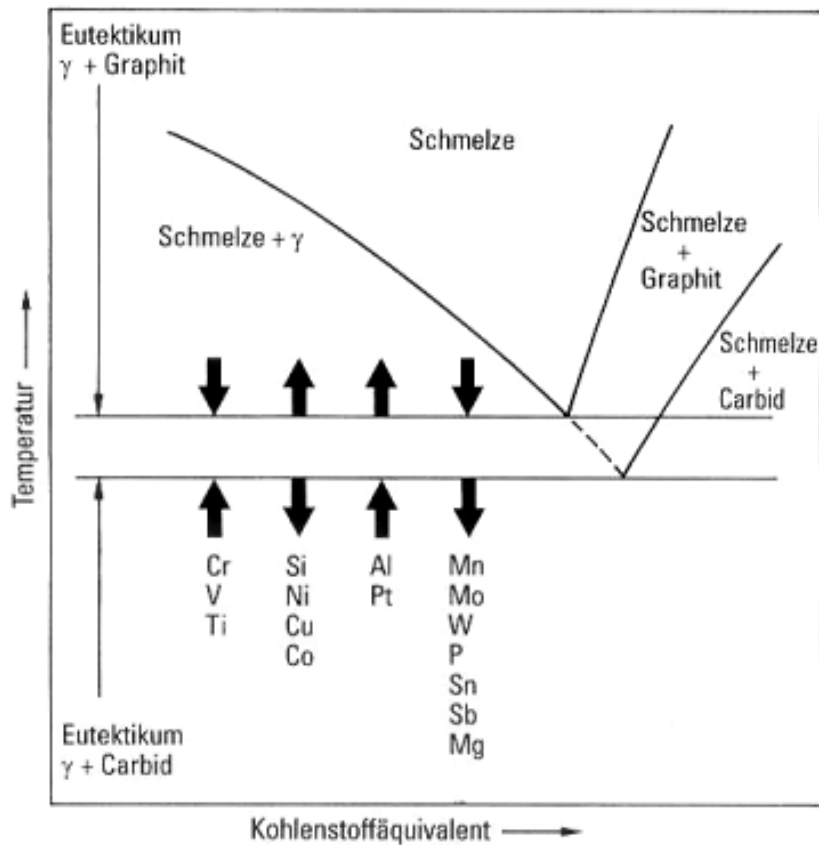


Abbildung 2.8: Einfluss von Legierungselementen auf die eutektische Temperatur im Gleichgewichtszustand für das stabile und metastabile System

Mangan besitzt eine hohe Affinität zu Schwefel und reagiert mit ihm zu Mangansulfid (MnS) [32]. Der Mindestmangangehalt, der in der Schmelze vorhanden sein

muss, um den gesamten Schwefel zu MnS zu binden, kann mit Hilfe des Schwefelgehaltes berechnet werden. Dazu dient nach [31], [33], [34] die Gleichung:

$$\text{Mn}\% = 1,7 \cdot \text{S}\% + 0,2 \cdots 0,3 \quad (2.11)$$

Außerdem besitzt Mangan eine perlitstabilisierende Wirkung und erhöht das Fließvermögen beim Gießen [31].

Schwefel reagiert in Abwesenheit von Mangan mit Eisen und bildet Eisensulfide. Diese fördern stark die Neigung zur Weißerstarrung [31], [35].

Die Erhöhung des Phosphorgehaltes führt während der eutektischen Kristallisation verstärkt zu Seigerungsprozessen, die wachstumshemmend wirken, wodurch die Kristallisationswärme verzögert frei gesetzt wird. Dadurch steigt die Unterkühlung unter die stabile eutektische Gleichgewichtstemperatur, und die eutektische Korndichte nimmt zu [12].

Aluminium ist ein stark graphitstabilisierendes Element, es vermindert die Weißerstarrung und stabilisiert außerdem Ferrit. Aluminium neigt allerdings zur Pinholebildung [36].

Titan verstärkt in GJL-Schmelzen die Bildung von D-Graphit. Die Neigung zur Pinholebildung durch Al wird verstärkt [36], [37]. In GJS-Schmelzen gelten 0,02 % Ti als obere Grenze, ab der die Kugelausbildung behindert wird [31].

### 2.4.2 Der Keimhaushalt

Der Keimhaushalt beschreibt die Menge der keimwirksamen Partikel bei der Erstarrung [31]. In der Literatur werden als keimwirksame Partikel Oxide, Silikate, Sulfide, Nitride, Karbide und intermetallische Phasen betrachtet [17], [20], [38], [39], [40], [41], [42], [43]. Der Keimhaushalt wird wesentlich von zwei Parametern der Schmelzebehandlung beeinflusst: Schmelzeüberhitzung und Impfung.

Die Überhitzung wird als die Temperatursteigerung von der Liquidus- auf die Gieß- oder Bereitstellungstemperatur der gießfertigen Schmelze bezeichnet [31]. Durch die Überhitzung der Schmelze wird die Löslichkeit der Partikel erhöht. Die Partikel zerfallen, und Teilchen davon steigen durch die abnehmende Viskosität an die Oberfläche der Schmelze [44]. In diesem Szenario beginnt die Erstarrung des Primäraustenits und des Graphiteutektikums von wenigen Zentren aus bei hoher

Unterkühlung [31]. Die Folge ist stark strahliges Wachstum der Primärdendriten sowie grobe eutektische Zellen, in denen feiner D-Graphit vorliegt. Dies hat schlechte mechanische Eigenschaften der Gussproben zur Konsequenz. Bei einer stark untereutektischen Zusammensetzung besteht die Neigung zur Bildung von E-Graphit. Für den Fall, dass nach der Überhitzung bei niedrigeren Temperaturen noch genügend Zeit für die Neubildung von Fremdkeimen gegeben ist, ist das Ergebnis die Kristallisation von regellos angeordneten Primäraustenitdendriten, feine eutektische Zellen und A-Graphit [45].

Durch die Impfung der Schmelze werden in diese neue keimwirksame Fremdschubstrat eingebracht, die die Anzahl der eutektischen Körner erhöhen und damit den Keimhaushalt verbessern. Dadurch soll die Bildung von Unterkühlungsgraphit (D-Graphit) unterdrückt und die Bildung von A-Graphit gefördert werden. Das Ergebnis ist die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Gusskörper.

Die üblicherweise eingesetzten Impfmittel sind auf Siliziumbasis mit geringen Mengen an Zusätzen, wie Al, Ca, Ba oder Sr. Diese haben ihre größte Wirkung, wenn sie bei möglichst niedrigen Temperaturen kurz vor oder während des Gießvorganges zugegeben werden [31]. Je niedriger die Impftemperatur, desto später setzt der Abklingeffekt der Impfmittel ein. Um eine möglichst wirksame Impfung zu erzielen, werden verschiedene Impfmethode verwendet: Pfannenimpfung, Gießstrahlimpfung, Drahtimpfung und Formimpfung [46]. Die üblichen eingesetzten Impfmittelmengen für Gusseisen mit Lamellengraphit sind 0,1 bis 0,3 % [31].

Die Überwachung der Schmelzequalität erfolgt durch eine Kontrolle der Weißstrahlung am Gießkeil, Ermittlung der Zahl der eutektischen Zellen und die thermische Analyse, d. h. Aufzeichnung der Abkühlungskurven und Auswertung der Unterkühlungstemperaturen [44].

### 2.4.3 Die Abkühlungsgeschwindigkeit

Die Abkühlungsgeschwindigkeit wird durch eine Vielzahl von Variablen, wie zum Beispiel das Verhältnis Volumen/Oberfläche des Gussstückes, Wärmeübergangsbedingungen Gusskörper/Formstoff oder Wärmehalt der Schmelze beeinflusst [44], [12]. Diese Parameter bestimmen wesentlich das Ausmaß der Unterkühlung unter die stabile eutektische Gleichgewichtstemperatur.

Zunehmende Abkühlgeschwindigkeiten führen zu größeren Unterkühlungen. Das Wachstum der Körner erfolgt auf Grund der hohen Unterkühlungen sehr schnell. Infolge der kürzeren Zeiten zur Kohlenstoffdiffusion und damit der Beeinträchtigung des Graphitlamellenwachstums nimmt die Verzweigung der Lamellen zu. Die Größe und Anordnung der Graphitlamellen verändert sich mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit von A-Graphit über B- zu D-Graphit [38], [12]. Werden die Abkühlungsgeschwindigkeiten maximal, kann die Temperatur der Schmelze bis unter die Temperatur des metastabilen Eisen-Zementit Systems fallen, so dass sich Eisencarbid ( $Fe_3C$ ) bildet, bekannt als Weißerstarrung.

## 2.5 Software zur thermodynamischen Berechnung des Gefüges

Die Untersuchung und Weiterentwicklung der Werkstoffe wird auch mit Hilfe der numerischen Simulation unterstützt. Dies kann zu einer Reduzierung der Zahl der notwendigen Experimente und damit zu einer Reduzierung der Kosten beitragen.

### 2.5.1 Thermo-Calc

Thermo-Calc (TC) ist ein spezialisiertes Werkzeug zur Durchführung thermodynamischer Berechnungen in Mehrkomponentenlegierungssystemen [47]. Die Software basiert auf dem Prinzip der Minimierung der Gibbs-Energie und berechnet die Anteile der stabilen Phasen und ihre Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht (Abb.2.9).

Dazu werden thermodynamische Datenbanken benötigt, die auf Basis einer Expertenevaluation experimenteller Daten zusammengestellt sind und die im Wesentlichen aus einer Beschreibung der Gibbs-Energien der verschiedenen metallurgischen Phasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur bestehen. Entsprechende Datenbanken sind für eine Vielzahl von kommerziellen Werkstofftypen und Anwendungen verfügbar. Die häufigsten Anwendungen von Thermo-Calc liegen in den Bereichen [47]:

- Berechnung von Phasendiagrammen

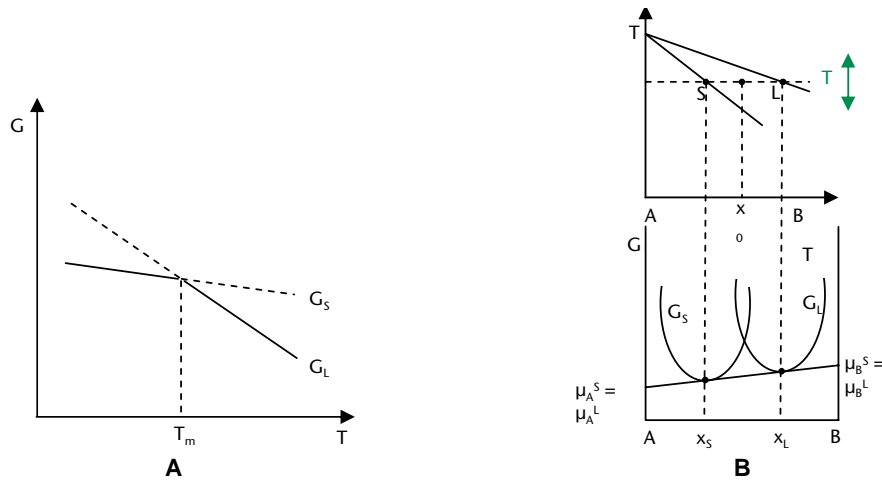


Abbildung 2.9: A: Schematischer Verlauf der freien Enthalpie als Funktion der Temperatur für die feste und flüssige Phase, B: Zusammenhang von Phasendiagramm und den Gibbs-Energien der Phasen

- Berechnung thermochemischer Größen wie Enthalpien, Wärmekapazitäten und Aktivitäten
- Erstarrungssimulation auf Basis des Scheil-Gulliver Modells
- Erstellung von Pourbaix Diagrammen.

## 2.5.2 MICRESS

MICRESS (MICRostructure Evolution Simulation Software) ist eine Software, die die Berechnung der Mikrostrukturbildung infolge von Phasenumwandlungen in vorwiegend metallischen Systemen ermöglicht [48], [49], [50].

Die Software basiert auf der Phase-Field-Methode zur Beschreibung der Bewegung freier Grenzflächen. Eine wesentliche Voraussetzung zur Simulation in vielkomponentigen technischen Legierungssystemen ist die direkte Kopplung dieser Software an thermodynamische Datenbanken mit Hilfe von Thermo-Calc-Unterprogrammen.

Die Anzahl der Legierungselemente oder Phasen, die dabei gleichzeitig auftreten können, ist im Prinzip nur durch die thermodynamische Datenbank beschränkt. Der wesentliche Vorteil der Software MICRESS gegenüber Thermo-Calc

## 2. Grundlagen

ist neben der orts aufgelösten Abbildung der Mikrostruktur in 2D oder 3D vor allem die Berücksichtigung von Diffusionsvorgängen und Nicht-Gleichgewichts-Umwandlungen, die in technischen Erstarrungsprozessen einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Phasenumwandlungskinetik und -reihenfolge haben. Dafür ist ein erheblich höherer Rechenaufwand erforderlich.

Mit Hilfe der Software MICRESS kann u.a. auch die gleichachsige Erstarrung von Legierungen simuliert werden, wie sie für den Grauguss typisch ist.

Die Entwicklung des Gefüges wird im Wesentlichen vom thermodynamischen Gleichgewicht der Phasen sowie durch Diffusion und Krümmung beeinflusst. Dieses Zusammenspiel, das auch die modulare Struktur von MICRESS widerspiegelt, ist in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt.

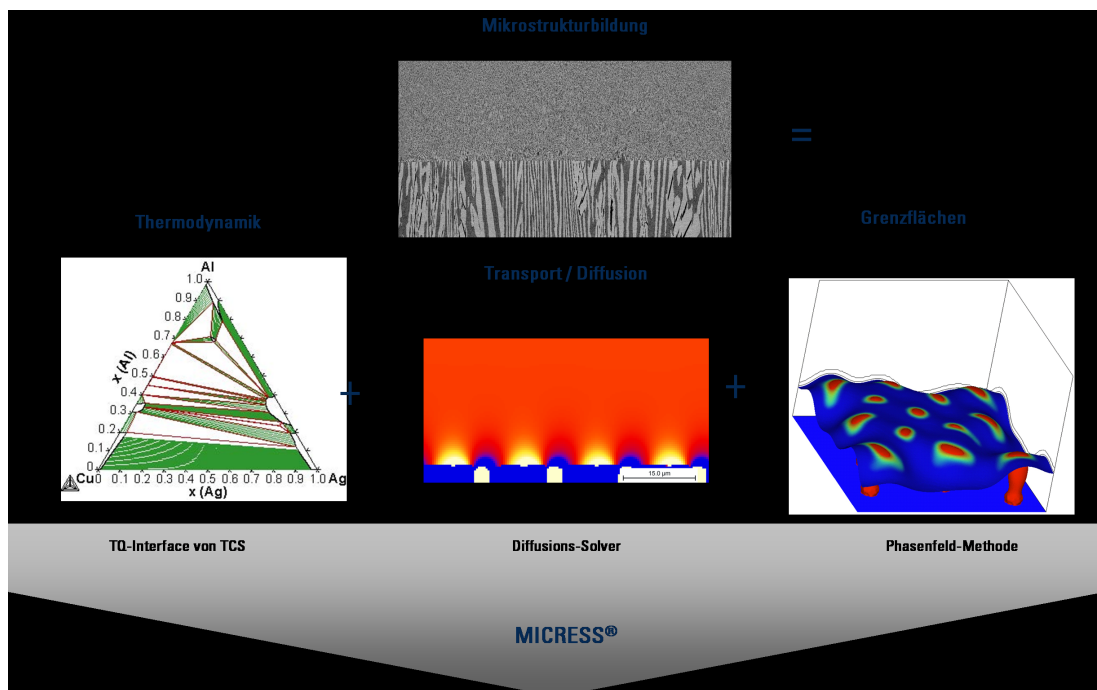


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Zusammenspiels der thermodynamischen Daten, der Diffusion sowie der Grenzflächeneigenschaften bei der Gefügeausbildung

Die Anwendungen von MICRESS liegen u.a. in den Bereichen [48]:

- Simulation von Erstarrung und Festphasenumwandlungen in Legierungen

- Kornwachstum/Kornvergrößerung
- Dendritische, eutektische, peritektische Umwandlungen
- Legierungsentwicklung
- Simulation der Wärmebehandlung
- Optimierung von Prozessparametern.





# Kapitel 3

## Experimentelle Untersuchungen

### 3.1 Planung der Gießversuche

Die Planung der Gießversuche wurde in Kapitel 1 vorgestellt. Sie besteht aus drei Hauptgruppen, die im Folgenden ausführlich dargestellt werden.

#### Versuchsgruppe A

Im Rahmen der Versuchsgruppe A werden Versuche zur Auswahl des wirksamsten Impfmittels geplant. In der Tabelle 3.1 ist der Versuchsplan dargestellt. Er besteht aus zwei Serien: I - abgeschreckte Proben, geimpft mit unterschiedlichen Impfmitteln, II - nicht abgeschreckte Proben, geimpft mit unterschiedlichen Impfmitteln. Die Herstellung der Proben in diesen beiden Erstarrungszuständen (abgeschreckt und nicht abgeschreckt) findet bei allen drei Versuchsgruppen Anwendung und wird in Kapitel 3.3.1 näher erläutert. Zur Ermittlung der Wirkung unterschiedlicher Impfmittel auf die Keimbildung einer naheutektischen GJL-Legierung kommen jeweils 0,2 % FeSi75, Ultraseed und CSF10 zum Einsatz. Die Impfung erfolgt im Tiegel.

FeSi75 ist ein in vielen Gießereien üblich eingesetztes Impfmittel, das neben Fe hauptsächlich Si und Al enthält. Die Zusammensetzung von Ultraseed beinhaltet ähnliche Gehalte an Si und Al wie FeSi75 sowie zusätzlich Ca und Ce. CSF10 enthält verglichen mit FeSi75 und Ultraseed ca. die Hälfte der Si- und Al-Gehalte und außerdem Ca, Ce und La. Die chemische Zusammensetzung der Impfmittel

### 3. Experimentelle Untersuchungen

---

kann der Tabelle 3.2 entnommen werden. Die Daten stammen aus technischen Datenblättern der Firma Elkem.

Tabelle 3.1: Versuchsplan zu den Vorversuchen zur Ermittlung der Wirkung unterschiedlicher Impfmittel auf die Keimbildung. Az steht für den Abschreckzustand und Iz für den Impfzustand

Nr.	chem. Zs.	Mn/S	Sc	Az.	Iz.	Variablen & Anmerkungen
I 1	C: 3,55	14,28	0,95	+	–	- die Proben werden nach Durchlaufen von TL abgeschreckt - verschiedene Impfmittel
I 2	Si: 2,0				+ 0,2 % Ultraseed	
I 3	Mn: 0,7				+ 0,2 % CSF10	
I 4	S: 0,049				+ 0,2 % FeSi75	
II 1	C: 3,55	14,28	0,95	–	–	- die Proben werden nicht abgeschreckt - verschiedene Impfmittel
II 2	Si: 2,0				+ 0,2 % Ultraseed	
II 3	Mn: 0,7				+ 0,2 % CSF10	
II 4	S: 0,05				+ 0,2 % FeSi75	

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der Impfmittel

Impfmittel	Si %	Al %	Ca %	Ce %	S %	P %	La %
FeSi75	74 - 79	1,5			0,01	0,02	
Ultraseed	70 - 76	0,75 - 1,25	0,75 - 1,25	1,5 - 2,0			
CSF10	36 - 45	ca. 0,8	0,4 - 1,0	5,85 - 8,45			3,15 - 4,55

Basierend auf den Ergebnissen und Erkenntnissen dieser Versuchsreihe werden die Proben der Versuchsgruppe B und C mit 0,2 % Ultraseed im Gießstrahl geimpft.

## Versuchsgruppe B

Der Versuchsplan zur Untersuchung der Graphitkeimbildung ist in der (Tabelle 3.3) dargestellt. Ziel der Versuche der Serie III ist die Identifizierung keimbildender Fremdsubstrate, und davon ausgehend die Formulierung der Graphitkeimbildungstheorie.

Bei den Gießversuchen der Gruppe B und C wird eine eutektische Zusammensetzung mit C: 3,55 %, Si: 2,3 % angestrebt. Der Schwefelgehalt entspricht mit 0,05 % dem üblichen Wert vieler Grauguss-Schmelzen, die im Induktionsofen hergestellt werden. Der Mangangehalt wurde mit Hilfe des Schwefelgehaltes nach der Formel 2.11 (Kap. 2) berechnet.

Tabelle 3.3: Versuchsplan B

Serie	Schmelze	Chem. Zus.				Mn/S	Sc	A.Z.	I.Z.	Variable u. Anmerkungen
		C	Si	Mn	S					
III	1	3,55	2,3	0,4	0,05	8	1,00	+	+	Abschreck- und Impfzustand
	2	3,55	2,3	0,4	0,05	8	1,00	+	–	
	3	3,55	2,3	0,4	0,05	8	1,00	–	+	
	4	3,55	2,3	0,4	0,05	8	1,00	–	–	

## Versuchsgruppe C

Die eutektischen Schmelzen der Versuchsgruppe C basieren auf den Ergebnissen der Serie III und sind in der Tabelle 3.4 vorgestellt. In der Eisenschmelze für die Serien IV und V werden fünf unterschiedliche Mn- und S-Gehalte bei drei unterschiedlichen Mn/S-Verhältnissen, unter Berücksichtigung der Formel 2.11, eingestellt. Die Proben der Serie IV werden ungeimpft und die der Serie V geimpft abgegossen. Auf diesem Weg soll nur mit Hilfe der Elemente Mangan und Schwefel ein optimales Gefüge entwickelt werden.

Das beste Ergebnis aus den Serien IV und V wird für die Versuche der Serie VI und VII benutzt. Bei den Schmelzen der Serie VI werden Mg-Gehalte von  $\leq 0,001\%$  und 0,005 % bis 0,01 % angestrebt. Da die Schwefelaffinität von Magnesium höher als die des Mangans ist [51], soll mit den Versuchen dieser Reihe der Einfluss von Magnesium auf die Mangansulfidbildung und damit auf die Graphitkeimbildung getestet werden. Die Mg-Zugabe ist so gering gewählt, dass der Graphit vollständig lamellar ausgeschieden wird. Bei der Serie VII wird der Einfluss von Titan auf das Gusseisengefüge bzw. auf die MnS-Bildung untersucht. Diese Versuchsreihe dient der Kontrolle der Simulationsergebnisse.

### 3. Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 3.4: Versuchsplan C

Serie	Schmelze	Chem. Zus.				Mn/S	Sc	A.Z.	I.Z.		Variable u. Anmerkungen
		C	Si	Mn	S						
IV V	5 6	3,55	2,3	0,31	0,006	51,6	1,00	+	-	+	Abschreck- zustand Serie IV: ungeimpft Serie V: geimpft Mn, S Mn/S
	7 8	3,55	2,3	0,4	0,02	20	1,00	+	-	+	
	9 10	3,55	2,3	0,8	0,04	20	1,00	+	-	+	
	11 12	3,55	2,3	0,402	0,06	6,7	1,00	+	-	+	
	13 14	3,55	2,3	0,804	0,12	6,7	1,00	+	-	+	
VI	15 16 17 18	3,55	2,3	0,402	0,06	6,7	1,00	+	+		Versuchsreihe Mg ohne Mg-Behandlung
								-			
	-							+			
	19 20 21 22	3,55	2,3	0,402	0,06	6,7	1,00	+	+		mit Mg-Behandlung Mg≤0,001
								-			
	-							+			
	23 24 25 26	3,55	2,3	0,402	0,06	6,7	1,00	+	+		mit Mg-Behandlung Mg 0,005 - 0,01
								-			
	-							+			
VII	27 28 29 30	3,55	2,3	0,402	0,06	6,7	1,00	+	+		Versuchsreihe Ti Ti 0,01, 0,02 0,04, 0,06
								-			
								+			
	-							-			

## 3.2 Herstellung der Schmelze - Gattierung und Schmelzeführung

Für die Gattierung des Ofens und die Korrekturen der Schmelzen bis zur gewünschten Zusammensetzung wird als Basismaterial Armco-Eisen, Elektroden-Graphit, reines Silizium, reines Mangan und Eisen-Sulfid eingesetzt. Armco-Eisen ist technisch reines Eisen mit einem Fe-Gehalt von 99,8 bis 99,9 %, C: 0,010 %, Mn: 0,06 % und Spuren von Si, P, S, Cu und N. Der Einsatz dieses Materials sichert Schmelzen mit sehr geringen Gehalten an Begleitelementen und konstante Bedingungen über die Versuchsreihen.

Die 30 kg Charge für jeden Versuch wird in einem 120 kW/3 kHz Induktionshub-

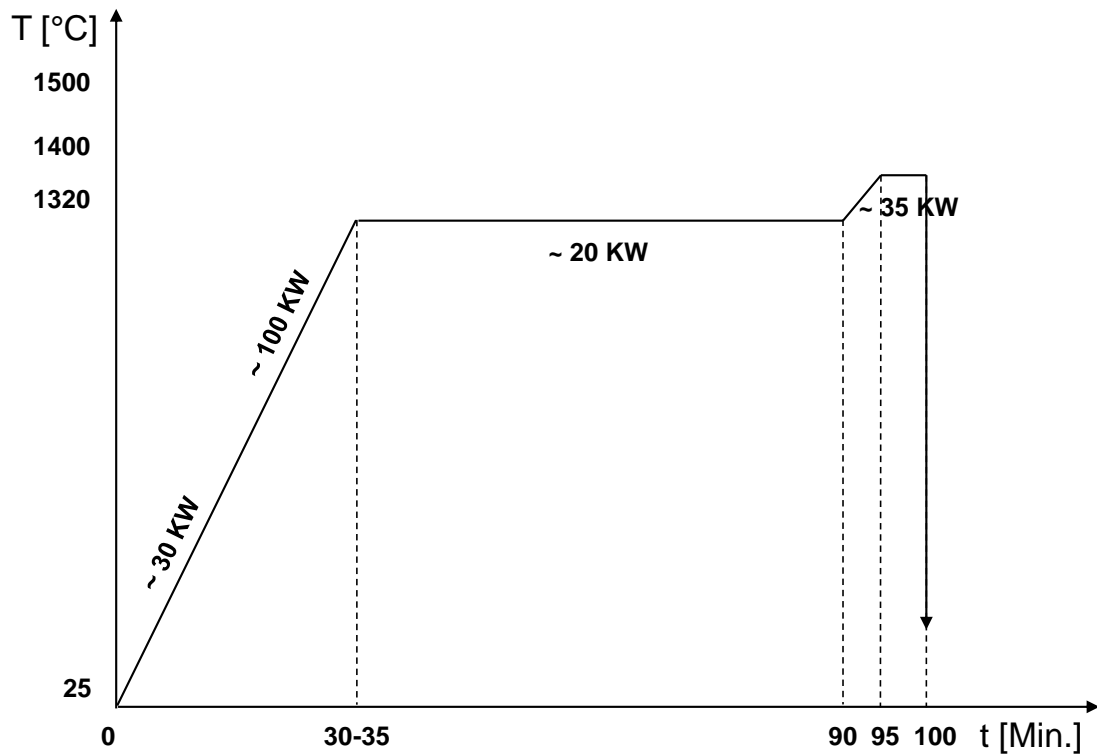


Abbildung 3.1: Prinzipskizze der Schmelzuführung

tiegelofen mit einem maximalen Fassungsvermögen von 40 kg Gusseisen geschmolzen. In der Abbildung 3.1 ist die Prinzipskizze zur Schmelzuführung dargestellt.

Die Schmelze wird auf ca.  $1320^{\circ}\text{C}$  erhitzt und dann auf dieser Temperatur gehalten, bis durch Nachlegieren der Schmelze die angestrebte Zusammensetzung erreicht ist. Während der Haltezeit wird die chemische Zusammensetzung der Schmelze ermittelt und korrigiert. Zu diesem Zweck werden weiß erstarrte Proben in Form von Talern in eine Kokille gegossen und dann geschliffen. Die chemische Analyse wird anhand der fertig vorbereiteten Proben mit einem Funkenemissionsspektrometer, ausgestattet mit CCD-Aufnehmern, der Firma Spectro, bestimmt. Die Ergebnisse der Messung der chemischen Zusammensetzung fließen dann in die Gattierungsberechnung ein, welche die Gattierungsmengen zur Korrektur der einzelnen Elemente liefert.

Die Impfung erfolgt mit 0,9 g pro Quick-Cup, d. h. 0,2 % Impfmittel pro Probe. Die Versuchsgruppe A wurde im Quick-Cup geimpft, während die Versuchsgruppen B und C im Gießstrahl geimpft wurden, da dadurch eine bessere Impfwirkung

### 3. Experimentelle Untersuchungen

---

erzielt werden kann.

Die Tabelle 3.5 zeigt ein Beispiel für eine Gattierungsberechnung für den Versuch 11 der Serie IV. Die Soll-Masse für jeden Gießversuch ist 30,00 kg. Im Idealfall sind Soll-Masse und Ist-Masse gleich, allerdings lassen sich die Armco-Eisen Masseln nicht so präzise sägen.

Tabelle 3.5: Beispiel für Gattierungsberechnung

	C %	Si %	Mn %	S %	Masse kg
Soll-Analyse	3,55	2,3	0,402	0,06	30,00
Ist-Analyse	0,015	0	0,08	0,015	
Gattierungsbestandteile/ Korrekturmittel	C %	Si %	Mn %	S %	Masse kg
Armco-Eisen	0,015	0	0,08	0,015	31,8841879
Graphit	100	0	0	0	1,0605
Si	0	100	0	0	0,69
Mn	0	0	100	0	0,0966
FeS	0	0	0	36,4	0,03708791

## 3.3 Herstellung der Proben

### 3.3.1 Gusskörper

Die Gusskörper werden, sobald die gewünschte chemische Zusammensetzung der Schmelze erreicht ist, bei einer Temperatur von 1400 °C in Quick-Cups des Typs 4010, wie sie in der thermischen Analyse eingesetzt werden, gegossen.

Um die Graphitkeimbildung in Gusseisen mit Lamellengraphit analysieren zu können, ist es wichtig die Keimbildungszentren des Graphits im Gefüge identifizieren zu können. Das ist aber wegen der Korngröße und der Graphitmorphologie im Gefüge der normal erstarrten Proben nicht möglich.

Aus diesem Grund werden die Proben direkt nach dem Gießen in Quick-Cups in Wasser zum Abschrecken eingetaucht. Dadurch wird das Wachstum der Graphitlamellen kurz nach der Entstehung angehalten. Parallel zu der abgeschreckten Probe wird außerdem eine weitere Probe in einen Quick-Cup gegossen, der

normal abkühlen kann. Diese Probe dient zur Kontrolle des Gefüges und dem Vergleich zwischen den beiden Proben (Abb. 3.2). Diese Vorgehensweise wird für alle Gießversuche dieser Arbeit angewendet.

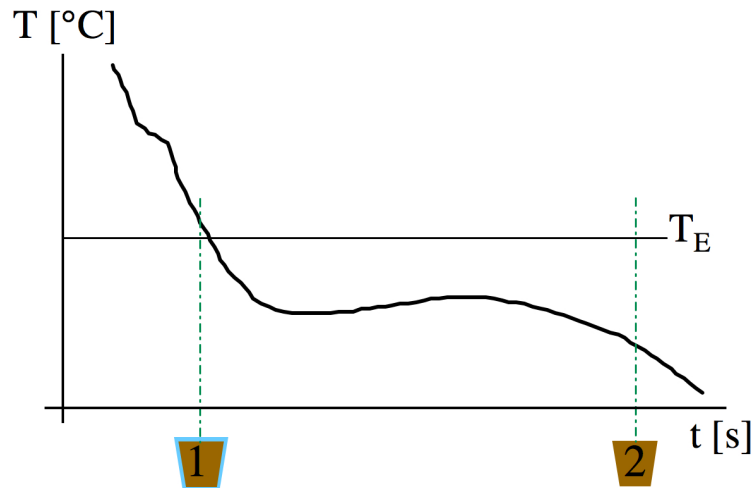


Abbildung 3.2: In Wasser abgeschreckte (1) und nicht abgeschreckte (2) Proben,  $T_E$  = eutektische Temperatur [52]

In Abbildung 3.3 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Die Teilaufnahmen a) und b) zeigen die vorbereiteten Quick-Cups für die nicht abgeschreckten und abgeschreckten Proben. Die Proben werden außerdem geimpft und ungeimpft hergestellt. Das Bild c) zeigt die fertig gegossenen Proben, die zur normalen Abkühlung an Luft abkühlen. Das Bild d) zeigt das Gießen der Probe, die dann in Bild e) in Wasser abgeschreckt wird.

#### 3.3.2 Probenentnahme und -präparation

Die in den Quick-Cups gegossenen Probekörper haben die Standardgröße von 35x35x40 mm. Aus den Körpern werden Proben für die metallographischen Untersuchungen herausgearbeitet. Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Sägeplan eines Gusskörpers. Untersucht wird die obere Fläche der Probe aus der Mitte jedes Gussstücks. Die Probe, im Sägeplan mit grün dargestellt, hat die Abmessungen 10x10x10 mm.

Die Proben wurden für alle metallographischen Untersuchungen in Epoxidharz



Abbildung 3.3: Versuchsaufbau zur Herstellung der Proben [53]

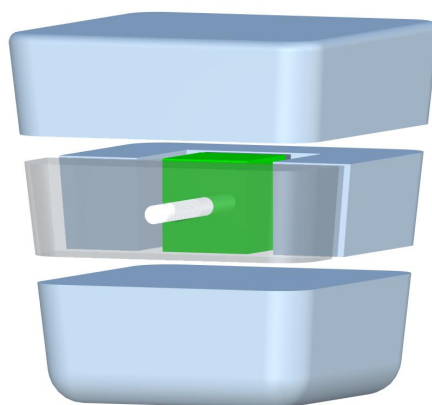


Abbildung 3.4: Sageplan eines Gusskorpers



eingebettet, geschliffen bis auf 1000-er SiC-Papier und nachfolgend mit Diamant-suspension bis zu  $1/4 \mu\text{m}$  Körnung poliert. (Die Präparation der Proben in Epoxidharz ist zeitaufwändiger als die übliche Durofix-Einbettmasse, ermöglicht aber eine schnellere Einstellung des Vakuums bei dem Rasterelektronenmikroskop).

Für die Untersuchungen mittels FIB+REM+EDX+EBSD müssen die Proben speziell präpariert werden; dies wird im Abschnitt 4.1.3 erläutert.

#### 3.3.3 Gefügeanalyse

Die Gefügeanalyse erfolgt sowohl mit Hilfe konventioneller als auch moderner Untersuchungsmethoden. Das Gefüge wird vom makroskopischen Bereich bis hin zum Nanometerbereich untersucht.

Die eutektischen Körner werden anhand geätzter Proben bei 25-facher Vergrößerung am Lichtmikroskop unter polarisiertem Licht fotografiert. Als Ätzmittel wird Natriumchromat verwendet, das aus 35 g NaOH, 5 g  $\text{CrO}_3$  und 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Die Aufnahmen der Proben werden ausgedruckt und per Hand ausgewertet. Das erfolgt durch Zählen der eutektischen Körner, die sich in einer Kreisfläche im ausgedruckten Bild befinden. Die Körner, die nur teilweise in der Kreisfläche liegen, werden mit dem Faktor 0,5 gewertet. Das Ergebnis zeigt die Anzahl eutektischer Körner pro  $\text{cm}^2$ .

Die Graphitausbildung und die Graphitlamellen werden, gemäß der internationalen Norm EN ISO 945 zur Gefügecharakterisierung, bei 100-facher Vergrößerung direkt am Lichtmikroskop analysiert. Die Norm beschreibt eine Methode zur schnellen Kennzeichnung der Mikrostruktur. Das Gusseisengefüge wird laut der Norm nach drei Richtlinien für die Bestimmung der Graphitausbildung klassifiziert. Die drei charakteristischen Merkmale des Graphits werden mit Buchstaben und Zahlen wie folgt bezeichnet:

- Form, angegeben in römischen Zahlen von I bis VI; Form I beschreibt die Lamellen, Form VI die Kugel. Mit Form II - V werden die Übergangsformen bezeichnet.
- Anordnung, angegeben in Großbuchstaben von A bis E; diese gilt nur für

### 3. Experimentelle Untersuchungen

---

die Form I und beschreibt unterschiedliche Arten der lamellaren Graphit-  
ausbildung.

- Größe, angegeben in arabischen Zahlen von 1 bis 8; die Graphit-  
ausbildung wird von 1 nach 8 immer feiner.

Die Ausscheidungen werden in der Matrix, in den Graphitlamellen und in den  
Graphitzentren untersucht.

Die Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit der dazu  
gehörigen Analytik, der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und/oder  
der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX), sind die geeigneten  
Methoden zur Beobachtung und Messung der Ausscheidungen in der Eisenma-  
trix.

Das Studium der Ausscheidungen in den Graphitlamellen und in den Graphit-  
zentren erfolgt ebenfalls mit Hilfe von REM-Geräten mit EDX/WDX, allerdings  
nicht nur in Form der direkten Betrachtung und Bildaufnahme, sondern auch  
durch Elementverteilungsbilder, die so genannten Mapscannings. Für die Erzeu-  
gung dieser Bilder misst der EDX- oder WDX-Strahl eine Probe über mehrere  
Minuten oder sogar Stunden. Je länger die Messung dauert, desto genauer ist die  
Analyse.

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine Methode der Oberflächenanalyse und  
erlaubt lediglich den Blick auf die präparierte Oberfläche. Dadurch werden Infor-  
mationen in Form eines zweidimensionalen Bildes der Proben erstellt. Das Wachs-  
tum der Graphitkörner ist jedoch dreidimensional. Aus diesem Grund erfolgt  
die Untersuchung der Graphitzentren erstmalig mit Hilfe einer komplexen und  
neuen Technologie, die einen fokussierten Ionenstrahl (FIB) mit der Rasterelek-  
tronenmikroskopie (REM) inklusive der energiedispersiven Röntgenspektroskopie  
(EDX) und der EBSD-Technik (Elektron Back Scatter Diffraction) kombiniert.  
Die Kombination von FIB+REM+EDX+EBSD erlaubt durch schichtweises Ab-  
tragen und Untersuchen der einzelnen Schichten einen Blick in die Probe. Durch  
die Rekonstruktion der abgetragenen Schichten kann eine dreidimensionale An-  
sicht des Graphitlamellenzentrums erstellt werden.

Mit Hilfe des fokussierten Ionenstrahls können bei einer Gusseisenprobe Schichten  
von je 200 nm Dicke und einer Fläche von 12  $\mu\text{m}$  x 16  $\mu\text{m}$  abgetragen werden,

was in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist. Nach Abtragung jeder einzelnen Schicht wird eine komplette Analyse mit REM, EDX und EBSD durchgeführt.

Für diese Untersuchungen wird eine Probe mit den genauen Maßen 10 mm x 10 mm benötigt. Die zu untersuchende Probe weist zwei zueinander orthogonal stehende Probenflächen auf, die mit  $1/4\ \mu\text{m}$  Diamantpaste poliert sein müssen. Das Graphitlamellenzentrum darf sich dabei nicht weiter als  $30\ \mu\text{m}$  von der Kante entfernt befinden.

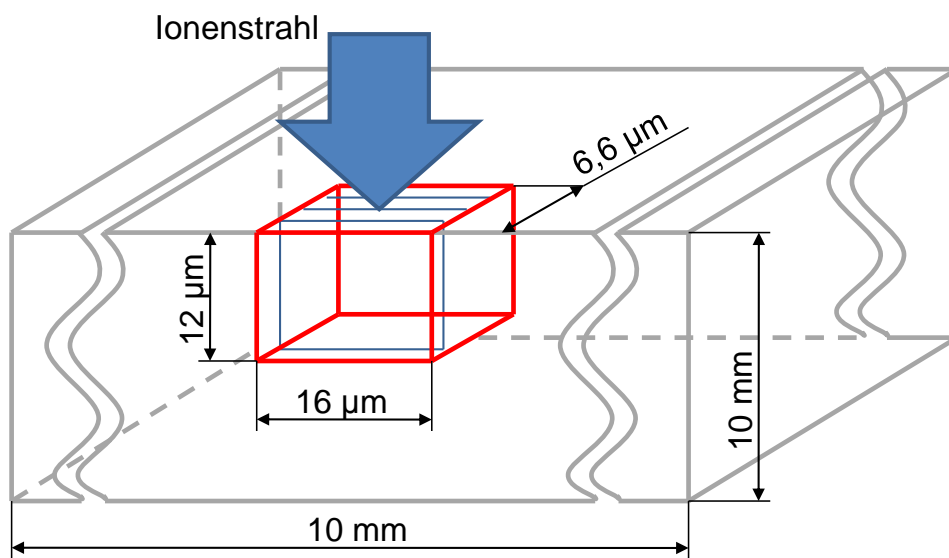


Abbildung 3.5: Abtrag von Schichten durch FIB an einer präparierten Probe



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussionen

### 4.1 Mikroskopische Untersuchungen

#### 4.1.1 Einfluss der Impfmittel

Für die Analyse der Graphitkeimbildung in GJL-Schmelzen wird zuerst die Matrix betrachtet. Der Einfluss verschiedener Impfmittel auf das Korngefüge wird an Hand der Proben aus der Versuchsgruppe A untersucht. Die chemische Zusammensetzung der getesteten Impfmittel kann der Tabelle 3.2, Kapitel 3 entnommen werden. Für die Beurteilung der Impfwirkung werden die eutektischen Körner der Proben analysiert. Das eutektische Korn entsteht aus einem Kristallkeim und wächst in Form von Kugeln; der ausgeschiedene Graphit verzweigt sich im eutektischen Korn in Gestalt eines mehr oder minder verästelten Skeletts [31]. Die Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen sind in den Gefügeaufnahmen in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Probe, die mit Ultraseed geimpft wurde (4.1), weist mit 2,1 Körner/ $mm^2$  die größte Anzahl an eutektischen Körnern und damit den besten Keimhaushalt auf, gefolgt von der Probe, die mit CSF10 (1,4 Körner/ $mm^2$ ) geimpft wurde. Das Impfmittel FeSi75 zeigt den geringsten Einfluss auf die Anzahl der eutektischen Körner (1,0 Körner/ $mm^2$ ).

Die Betrachtung der Makrostruktur zeigt deutlich, dass die unterschiedlichen Impfmittel verschiedene Auswirkungen haben. Die Ursache dafür könnte darin

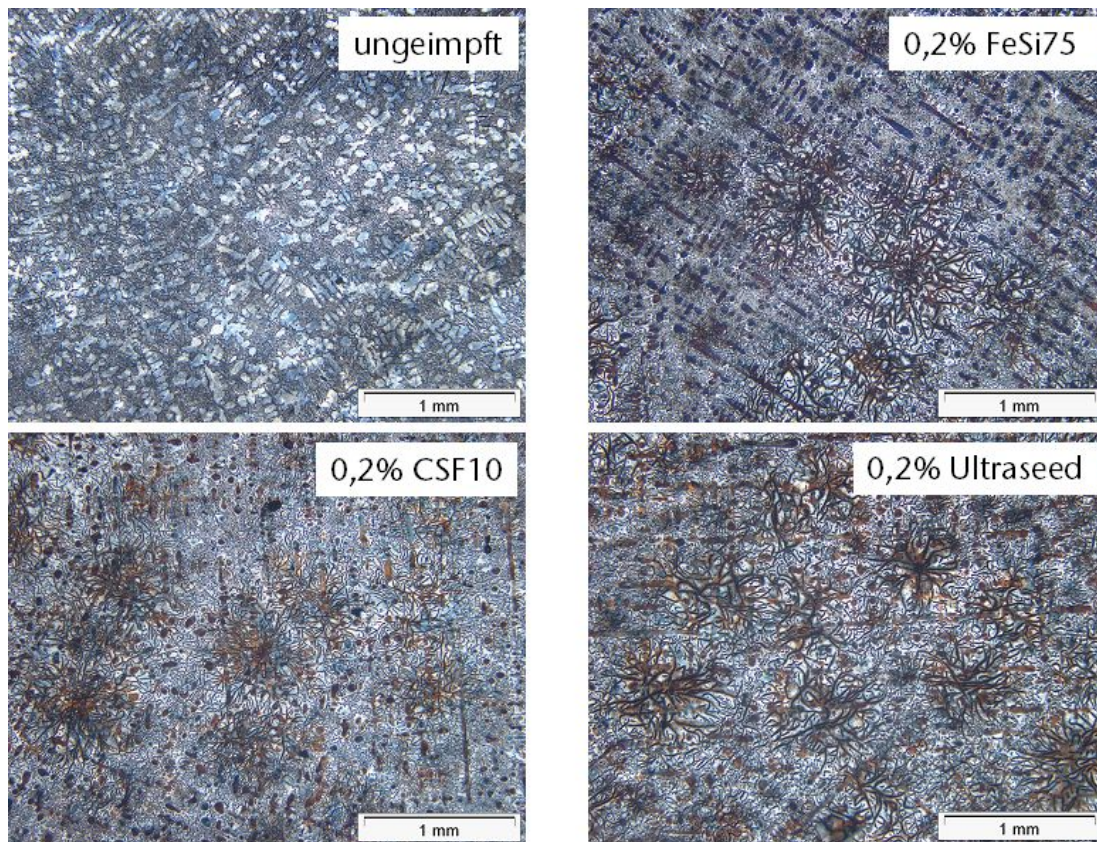


Abbildung 4.1: Einfluss verschiedener Impfmittel auf die Makrostruktur nicht abgeschreckter Proben, Versuchsnummer II 1-4

liegen, dass die in der Zusammensetzung der Impfmittel enthaltenen Elemente zur Bildung unterschiedlicher Fremdsubstrate führen könnten. Diese können dann als keimbildungsfördernde Fremdsubstrate für die Graphitentstehung dienen. Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt die Forschung auf die Analyse der Ausscheidungen konzentriert.

### 4.1.2 Untersuchung der Ausscheidungen

Allgemein ist mit dem Begriff Ausscheidung die Kristallisation eines Gefügebestandteils sowie das erstmalig sichtbare Auftreten eines Fremdbestandteils im flüssigen Metall oder Gefüge bezeichnet [31]. Bei der Untersuchung der Gefüge aller hergestellten Proben werden Ausscheidungen identifiziert, die mit Hilfe von

Lichtmikroskopie, REM-EDX, -WDX und Elementverteilungsbildern (Mapscannings) bezüglich der enthaltenen Elemente, Form, Größe und der Position auf der Matrix und in den Graphitlamellen analysiert werden.

In Bezug auf die in der Literatur beschriebenen Keimbildungstheorien (Kap. 2) werden Ausscheidungen, die z. B. Mn, S, Si, C, Ca oder  $O_2$  beinhalten, erwartet. Auf Grund der in die Schmelze durch die Impfmittel eingebrachten Elemente werden Ausscheidungen mit Si, Al, Ca, Ce oder La vermutet.

### Ausscheidungen in der Matrix

Durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden können in der Matrix unabhängig vom Impf- oder Erstarrungszustand zwei Hauptarten von Ausscheidungen nachgewiesen werden: MnS- und TiN-Partikel, die in unterschiedlichen Formen und Größen in der Matrix vorliegen. Die Anzahl der beobachteten MnS-Ausscheidungen ist deutlich höher als die der TiN-Ausscheidungen. Selten wurden auch MnS+Aluminiumoxide und TiN+Aluminiumoxide gemessen.

Die Zusammensetzung der Ausscheidungen in der Matrix scheint somit unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Impfmittel zu sein. Das einzige Element, dass sich sowohl in der chemischen Zusammensetzung der Impfmittel als auch in der Zusammensetzung der Ausscheidungen befindet, ist Aluminium.

Die Mangansulfide sind kantig ausgebildet und am Lichtmikroskop in dem nicht geätzten Gefüge als grau-bläuliche Partikel zu erkennen. Die Titanitride sind vierkantig ausgebildet und sind unter dem Mikroskop in der Farbe rosa-orange zu beobachten. Für die Identifizierung nach Farben wurde die metallographische Anleitung von Weck und Leistner [54] verwendet. Das Aluminiumoxid in der MnS- und TiN-Ausscheidung ist als kleiner schwarze Punkt in der Mitte der Ausscheidung erkennbar. Auf Grund der geringen Größe des Aluminiumoxidpartikels ist es im lichtmikroskopischen Bild sehr schwer erkennbar.

In Abbildung 4.2 sind beispielhaft lichtmikroskopische Aufnahmen von MnS- und TiN-Ausscheidungen sowie ein MnS+Aluminiumoxid gezeigt.

Eine bessere Darstellung und präzise Identifikation der Ausscheidungen wurde mit Hilfe der Aufnahmen mit REM+EDX+WDX erzielt. In Abbildung 4.3 sind REM-Aufnahmen von MnS- und TiN-Ausscheidungen abgebildet. In den Bildern ist beispielhaft die Art, Form und Größe der Ausscheidungen, die bei allen

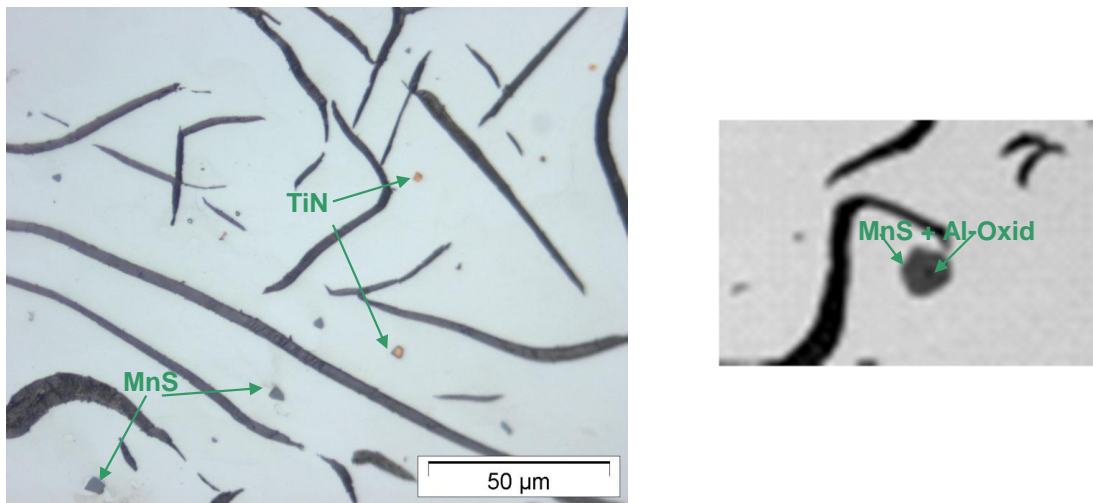


Abbildung 4.2: Beispiel: MnS, TiN, MnS+Al-Oxid, Versuchsnummer II 2

untersuchten Proben gemessen werden konnten, unabhängig vom Impf- und Erstarrungszustand oder der Impfmittelsorte zu sehen. Optisch sind die MnS- und TiN-Ausscheidungen in den REM-Aufnahmen schwieriger als in den lichtmikroskopischen Bildern zu unterscheiden; mit Hilfe von EDX und/oder WDX können sie aber eindeutig identifiziert werden. Typischerweise sind die helleren Ausscheidungen Mangansulfide und die dunkleren Titannitride; der schwarze Punkt in deren Mitten ist Aluminiumoxid.



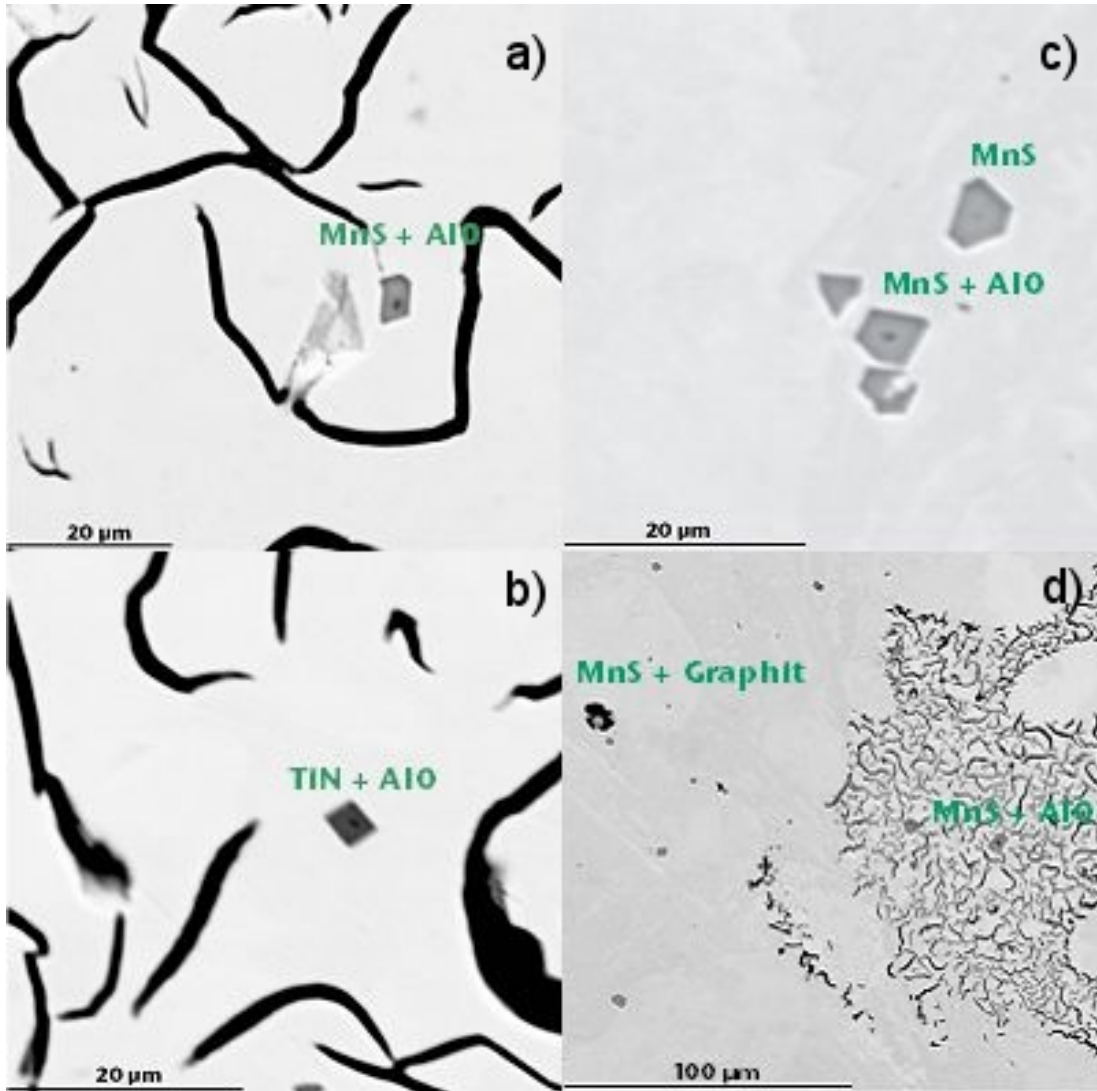


Abbildung 4.3: Ausscheidungen in der GJL-Matrix,  
Kern: Aluminiumoxid, Schale MnS bzw. TiN  
a), b) ungeimpfte und nicht abgeschreckte Probe, Versuchsnummer II 1  
c) ungeimpfte und abgeschreckte Probe, Versuchsnummer I 1  
d) mit Ultraseed geimpfte und abgeschreckte Probe, Versuchsnummer I 2

### Ausscheidungen in den Lamellen

Nach der Analyse der Matrix folgt die Analyse der Graphitlamellen mittels REM+EDX. Die Ergebnisse zeigen, dass auch in den Graphitlamellen MnS-Ausscheidungen existieren. Da die Messungen mit REM+EDX in der Lamelle auf Grund der Messungenauigkeiten des EDX-Strahls nicht eindeutig waren, wurden des Weiteren Mapscannings durchgeführt. Bei dieser Methode wird ein ausgewählter Probenbereich nach einem oder mehreren vorgegebenen Elementen abgetastet. Die Mapscannings zeigen die Elemente, aus denen die Ausscheidungen bestehen, als helle Punkte an. Je höher die Konzentration eines Elements an einer bestimmten Stelle ist, desto heller ist der Punkt.

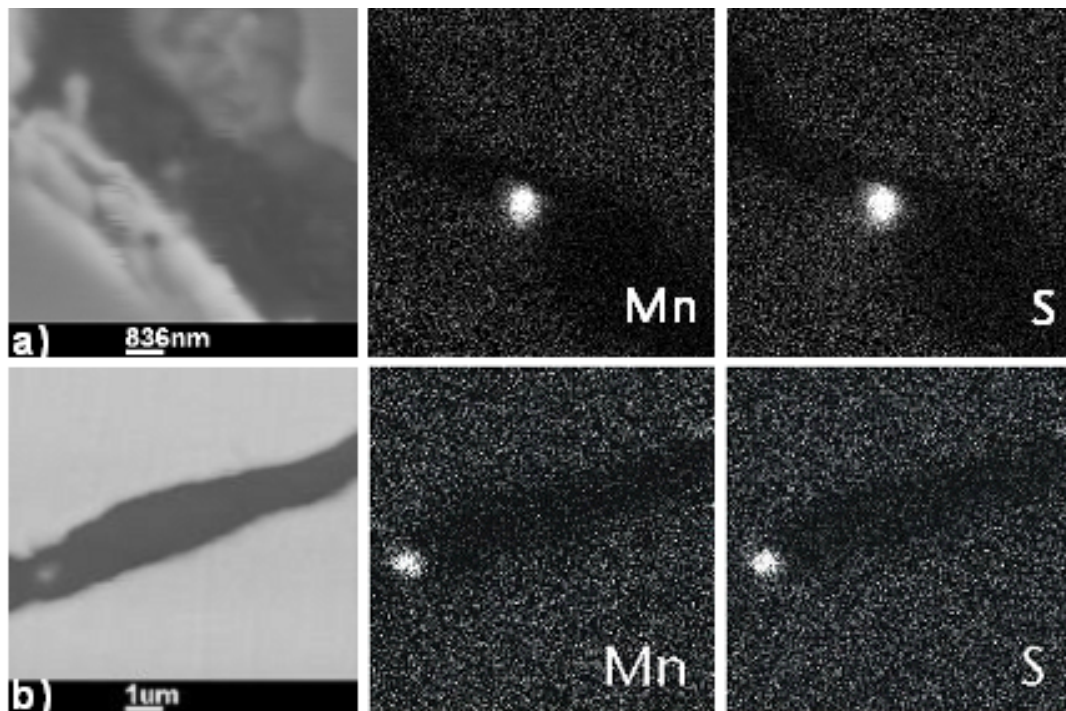


Abbildung 4.4: Mapscanning, MnS-Ausscheidung in Graphitlamellen

a) abgeschreckte Probe, b) nicht abgeschreckte Probe, beide nicht geimpft, a: Versuchsnummer I 1, b: Versuchsnummer II 1

Gemessen wurde unter Berücksichtigung zahlreicher Elemente von denen in Abbildung 4.4 diejenigen aufgeführt sind, bei denen das Mapscanning positive Ergebnisse in Form von Ausscheidungen geliefert hat. Die linken Bilder zeigen REM-

Aufnahmen, wobei die schwarzen Bereiche die Graphitlamellen darstellen. Die weißen Punkte stellen Einlagerungen von Mangan und Schwefel dar. Die Map-scannings bestätigen, dass Mangan und Schwefel stets in der Kombination MnS im Gefüge vorkommen.

### 4.1.3 Graphitzentren

Die Graphitzentren werden als Startpunkt für die Graphitkristallisation betrachtet. Sie wurden anhand von Proben im abgeschreckten Zustand analysiert. Diese Proben weisen Graphitlamellenzentren im sonst metastabil erstarrten Gefüge auf. Die Ergebnisse der REM-EDX/WDX-Analysen zeigen Graphitlamellenzentren, in deren Mitte MnS gemessen wurde und Graphitlamellenzentren, in deren Mitte nur C gemessen wurde. Besonders hervorzuheben ist, dass die zwei Arten von Graphitlamellenzentren sowohl bei geimpften als auch bei ungeimpften Proben zu beobachten sind. Diese sind in Abbildung 4.5 dargestellt; die unteren Aufnahmen zeigen detaillierte Aufnahmen der Graphitlamellenzentren.

Bei der Elementanalyse ist allerdings zu beachten, dass die für die Messung emittierten Röntgenstrahlen einen Durchmesser von etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  aufweisen. Das heißt, dass Ausscheidungen kleiner als  $2\text{ }\mu\text{m}$  sehr schwer bis gar nicht messbar sind. Bei den Zentren, in denen nur Kohlenstoff gemessen werden konnte, gibt es auch keine Hinweise auf Ausscheidungen durch die Aufnahmen mit dem hochauflösenden REM ( $\times 300.000$ ), zum Beispiel in Form eines Reliefs und/oder Farbe des Graphitlamellenzentrums.

In Abbildung 4.6 sind die REM-Aufnahmen einer Untersuchung eines Graphitlamellenzentrums, das in 33 Schichten abgetragen wurde, dargestellt. Bei genauer zeilenweiser Betrachtung der Bilder ist erkennbar, dass der Ionenstrahl das Material, so wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, abträgt und dadurch einen Einblick in die Morphologie eines Graphitzentrums ermöglicht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Aufnahmen 6-33 abgebildet.

In der REM-Aufnahme der Schicht 21 wurde eine Ausscheidung beobachtet. Das EBSD-Bild der gleichen Schicht zeigt, dass sich in dem Graphitkorn (schwarz) ein Korn mit einer anderen Orientierung (türkis) befindet. Die EBSD-Bilder zeigen Körner gleicher Orientierung in der gleichen Farbe. Anhand der EDX-Analysen konnte dieses Korn als MnS identifiziert werden, da das Mn- und S-EDX-Mapping

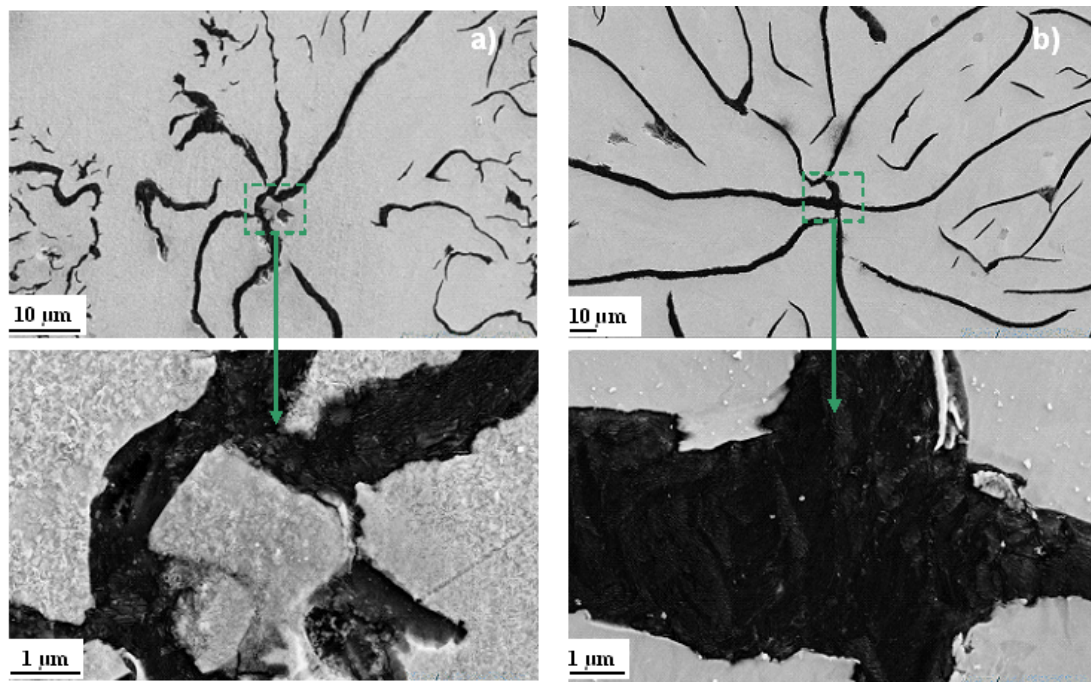


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der Zentren der Graphitlamellen einer abgeschreckten, nicht geimpften Probe, Versuchsnummer III 2  
a) Graphitzentrum mit einem MnS-Partikel im Zentrum,  
b) Graphitzentrum mit Graphit im Zentrum

Anlagerungen von Mangan und Schwefel an der Stelle des mit EBSD beobachteten Korns aufweisen (Abb. 4.7).

Abbildung 4.8 zeigt eine dreidimensionale Rekonstruktion des Graphitzentrums an Hand der EBSD-Bilder. In dem linken Bild ist die Schicht 21 dargestellt, während in dem rechten Bild der gesamte untersuchte Bereich zu sehen ist. In den Bildern ist leicht zu beobachten, dass der Graphit in allen Richtungen lamellar zu wachsen beginnt.

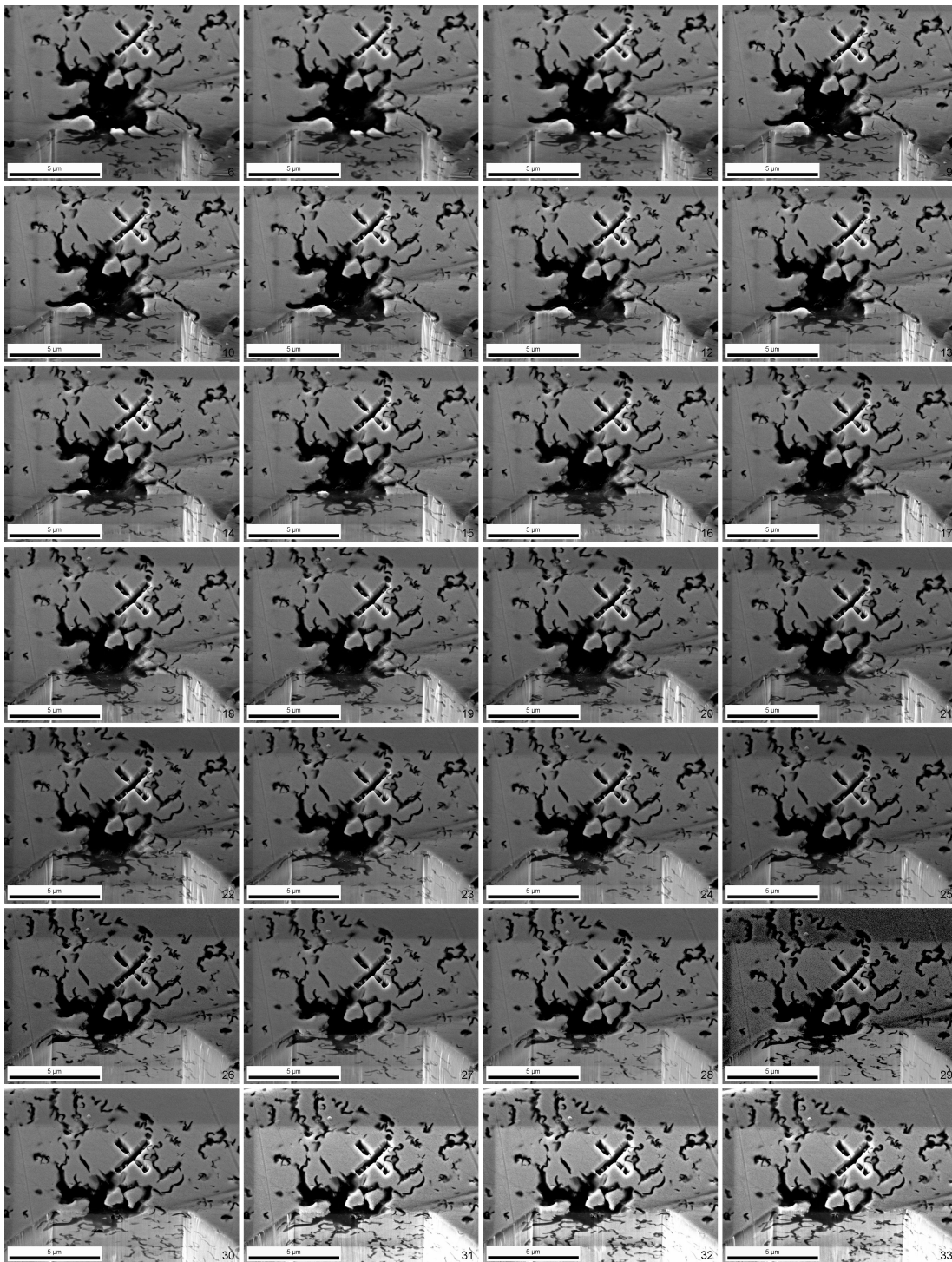


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen bei der Ionenätzung eines Graphitzentrums einer mit Ultrasseed geimpften und abgeschreckten Probe, Versuchsnummer III 1



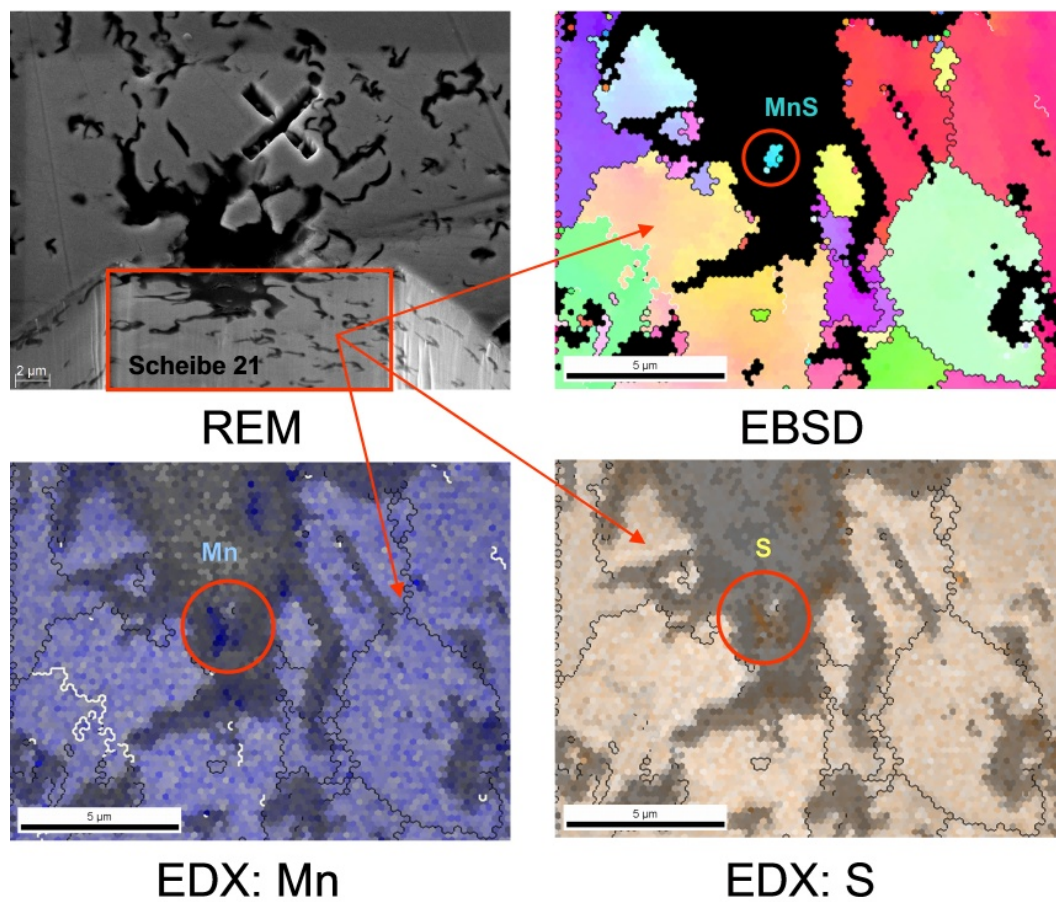


Abbildung 4.7: REM-Aufnahme, EBSD- und EDX-Mapping bei der Scheibe 21 des untersuchten Graphitkorns, Versuchsnummer III 1

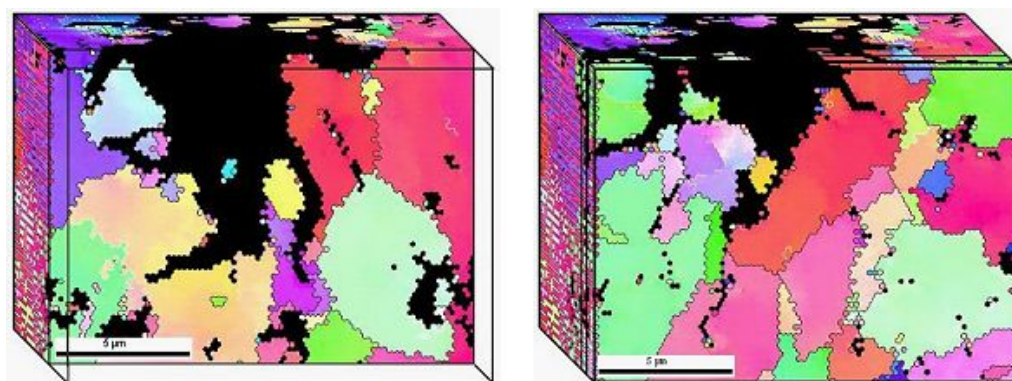


Abbildung 4.8: 3D Darstellung des Graphitkorns, links: Scheibe 21, rechts: der gesamte untersuchte Bereich, Versuchsnummer III 1 [55]

#### 4.1.4 Ableitung einer Graphitkeimbildungstheorie

Als Ergebnis der mikroskopischen Untersuchungen wird im Folgenden eine Graphitkeimbildungstheorie aufgestellt. Eine Verifizierung der Theorie erfolgt in Kapitel 4.2 anhand thermodynamischer Berechnungen.

Die Keimbildung und das Wachstum der Graphitlamellen beginnen an MnS-Partikeln in der Schmelze. Dies konnte anhand der Untersuchung von Graphitlamellenzentren abgeschreckter Proben festgestellt werden. Auch bei nicht abgeschreckten Proben wurden MnS-Partikel im Zentrum der Graphitlamellen gefunden. In Abbildung 4.9 sind beispielhaft zwei Graphitlamellenzentren einer abgeschreckten (links) und einer nicht abgeschreckten Probe (rechts) dargestellt. In der Mitte eines jeden Zentrums wurde ein MnS-Partikel gemessen. Bei der abgeschreckten Probe ist zu beobachten, dass die Graphitlamellen senkrecht zu den Seiten des MnS-Dreiecks verlaufen. Bei der nicht abgeschreckten Probe ist das MnS-Partikel umschlossen von Graphitfasern, die Graphitlamellen verlaufen ebenso ausgehend von dem MnS-Partikel.

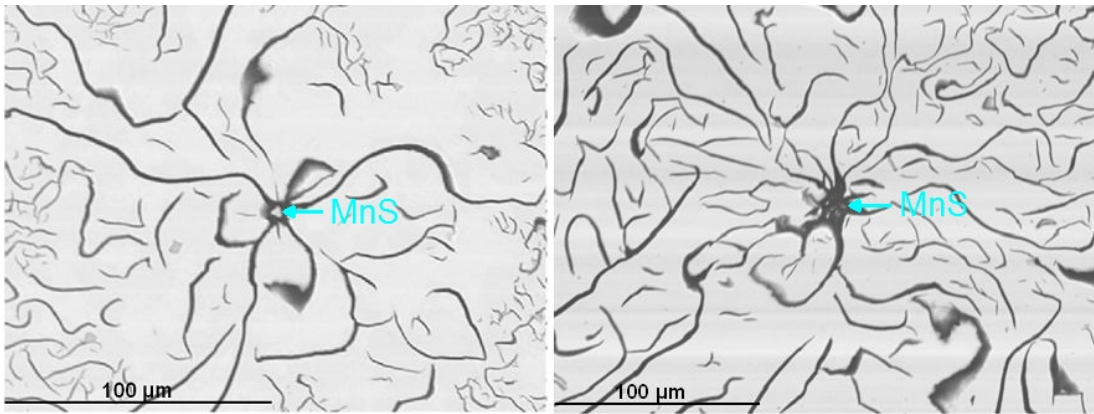


Abbildung 4.9: MnS im Zentrum der Graphitlamellen, links: abgeschreckte Probe, rechts: nicht abgeschreckte Probe, beide Proben wurden mit Ultraseed geimpft, Versuchsnummer III 1, 3 [56], [57]

Aluminiumoxid wurde vereinzelt in der Mitte von Mangansulfiden, die sich in der Matrix befinden, detektiert. Bei den Mangansulfiden, die im Zentrum der Graphitlamellen gemessen wurden, konnten keine Aluminiumoxide oder andere Partikel in deren Mitte identifiziert werden. Der Grund dafür könnte in der Größe

des Aluminiumoxids begründet sein, die unterhalb des Messbereiches des EDX-Strahls liegt ( $2\text{ }\mu\text{m}$ ).

Folglich wird eine Graphitkeimbildungstheorie formuliert, die darin besteht, dass MnS-Partikel als keimbildende Fremdsubstrate für die Graphitkeimbildung dienen. Aluminiumoxide könnten ihrerseits als keimbildende Fremdsubstrate für die MnS-Partikel fungieren.

Für eine genaue Kenntnis der Keimbildung der MnS-Partikel sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

### 4.1.5 Einfluss verschiedener Elemente und ihrer Gehalte auf die Graphitkeimbildung

#### 4.1.5.1 Mn-, S-Gehalt und Mn/S-Verhältnis

Basierend auf der Graphitkeimbildungstheorie wurden weitere praktische Untersuchungen mit dem Ziel der Optimierung des Gefüges durch die Festlegung bestmöglicher Mn- und S-Gehalte sowie des bestmöglichen Mn/S-Verhältnisses (Versuchsserie IV und V, Tabelle 3.4) durchgeführt.

Es wurden fünf unterschiedliche Mn- und S-Gehalte mit drei unterschiedlichen Mn/S-Verhältnissen ausgewählt, um festzustellen, ob das Gefüge von den tatsächlichen Gehalten an Mangan und Schwefel oder von dem Verhältnis zwischen den Elementen abhängig ist.

Die Graphitlamellenausbildung der Proben dieser Versuchsserien sind beispielhaft in Abbildung 4.10 bei 100-facher Vergrößerung im ungeätzten Zustand dargestellt. Dazu wurden Graphitanalysen nach DIN EN ISO 945 durchgeführt.

In der linken Spalte sind die Gefügaufnahmen der ungeimpften Proben, in der rechten Spalte sind die Aufnahmen der mit Ultraseed geimpften Proben dargestellt.

Die Proben der Schmelzen 5 und 6 sowie 7 und 8 zeigen das ungünstigste Gefüge. Diese Proben wurden mit den niedrigsten Gehalten an Mangan und Schwefel und mit dem höchsten Mn/S-Verhältnis hergestellt. Bei einer Verdopplung des Mn- und S-Gehalts von der Schmelze 7 und 8 (Mn: 0,403 %, S: 0,020 %, Mn/S = 20,15) zu der Schmelze 9 und 10 (Mn: 0,801 %, S: 0,043 %, Mn/S = 18,62)



kann eine deutliche Verbesserung der Graphitusbildung der ungeimpften und der geimpften Proben beobachtet werden.

Die Proben der Schmelzen 11 (ungeimpft) und 12 (geimpft) (0,402 % Mn und 0,06 %S,  $Mn/S = 6,7$ ) zeigen mit 80 % A-Graphit das beste Gefüge. Diese Schmelzen enthalten im Vergleich zu den Schmelzen 9 und 10 nur halb so viel Mangan aber einen höheren Schwefelgehalt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Mangan- und Schwefel-Gehalte aber ähnlichem Mn/S-Verhältnis ist eine klare Verschlechterung des Gefüges festzustellen (Schmelze 13 und 14, Mn: 0,804 %, S: 0,120 %,  $Mn/S = 6,7$ ).

Es stellt sich heraus, dass unter den hier gewählten Versuchsbedingungen die Graphitusbildung von den tatsächlichen Mn- und S-Gehalten und nicht von dem Mn/S-Verhältnis abhängt.

Die Wirkung des Impfmittels auf die Schmelzen kann in der rechten Spalte (geradzahlige Schmelzen) der Abbildung 4.10 beobachtet werden.

Der Vergleich der ungeimpften Schmelzen mit den entsprechenden geimpften Schmelzen zeigt einen starken Impfeffekt bei den Schmelzen 6 und 8. In diesen Fällen führt die Impfung der Schmelze zu einer deutlichen Verbesserung der Ausbildung von Graphit, und zwar von jeweils 100 % D-Graphit zu jeweils 30 % B-Graphit und 70 % D-Graphit. Bei den übrigen Proben ist nur eine sehr leichte Verbesserung des Gefüges erkennbar, wie zum Beispiel bei der Probe 12, die eine geringfügig kleinere Graphitgröße als die Probe 11 bei gleicher Graphitform und -anordnung aufweist.

#### 4. Ergebnisse und Diskussionen

---

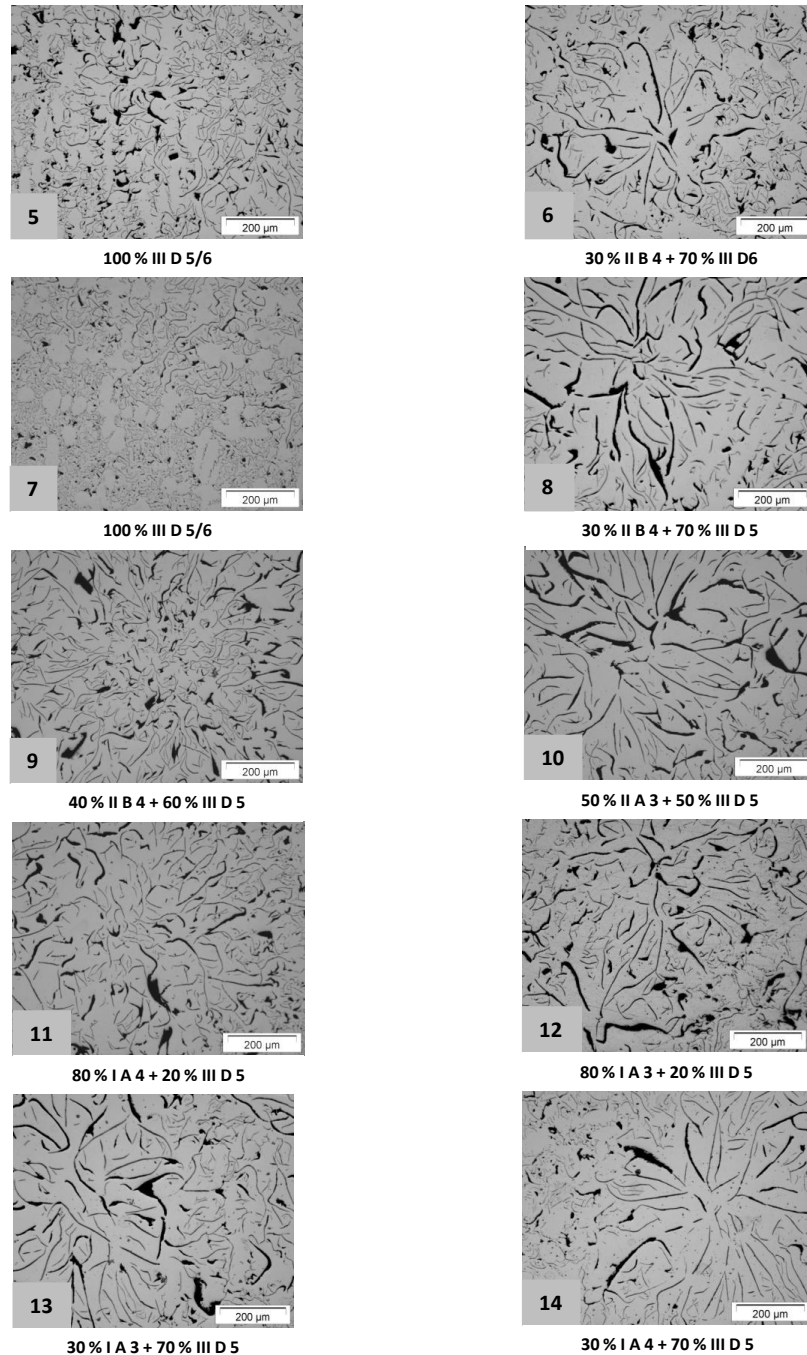


Abbildung 4.10: Einfluss der Mn- und S-Gehalte und des Mn/S-Verhältnisses auf das Gefüge, Versuchsnummer IV und V [58]

#### 4.1.5.2 Magnesium

Die Keimbildungstheorie für Gusseisen mit Kugelgraphit nach Skaland [17] besagt, dass das keimbildende Fremdsupstrat für Graphit Magnesium enthält. Aus diesem Grund liegt die Überlegung nahe, dass in einer Gusseisenschmelze mit Lamellengraphit, die kleine Mengen an Magnesium aufweist, das keimbildende Partikel für Graphit auch eine Kombination mit Magnesium sein könnte. Weiterhin zeigt der Vergleich der freien Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f G^\circ$ ) von MgS ( $-341,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und MnS ( $-218,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur (298,15 K) im thermodynamischen Gleichgewicht, dass die Bildung von MgS energetisch günstiger ist als die Bildung von MnS.

Die Gießversuche der Serie VI (Tabelle 3.4) mit Magnesiumgehalten von 0,001 % bzw. 0,17 % sind auch als eine Überprüfung der Graphitkeimbildungstheorie an MnS zu verstehen. Im Rahmen dieser Versuche wurde die Gusseisenschmelze mit geringen Mengen (25 g bzw. 450 g, bezogen auf 30 kg Schmelze) an Magnesiumvorlegierung VL 63 O (5,5-6,3 % Mg, 2,0 % Ca, 45 % Si) behandelt. Die Behandlung der Schmelze erfolgte im Übergießverfahren in einem auf 800°C vorgewärmten Graphittiegel. Diese Methode wurde auf Grund ihrer Flexibilität für diese Versuchsreihe eingesetzt, obwohl sie wegen der starken Rauchentwicklung, und ihres damit niedrigen Mg-Ausbringens, in der Industrie wenig verbreitet ist.

Die mikroskopischen Untersuchungen der Proben mit und ohne Magnesiumbehandlung zeigen, dass die Magnesiumbehandlung mit 0,001 % Mg bzw. 0,017 % Mg keinen Einfluss auf die Graphitausbildung hat (Abb. 4.11). Alle drei Proben weisen ein Gefüge mit 40 % I B3/4 + 60 % I D5 Graphit auf. Für ein besseres Verständnis der Ergebnisse ist in Abbildung 4.12 beispielhaft eine mikroskopische Aufnahme jeder Probe bei 25-facher Vergrößerung dargestellt.

Die Analysen mit Hilfe der Mikrosonde (REM+EDX/WDX) konzentrieren sich hauptsächlich auf die abgeschreckten Proben. Im Zentrum der Graphitlamellen wurden auch bei diesen Proben MnS-Partikel gemessen, teilweise wurden aber auch MnSMg-Partikel in den Graphitzentren gemessen (Abb. 4.12).

In der Matrix wurden MnS- und MnSMg-Partikel identifiziert, manche Partikel wiesen Aluminiumoxid in der Mitte auf. Abbildung 4.13 zeigt beispielhaft MnSMg-Partikel mit und ohne Aluminiumoxid. Weiterhin ist in Abbildung 4.14 das Ergebnis einer WDX-Messung dargestellt. Dabei wurde die chemische Ana-

#### 4. Ergebnisse und Diskussionen

---

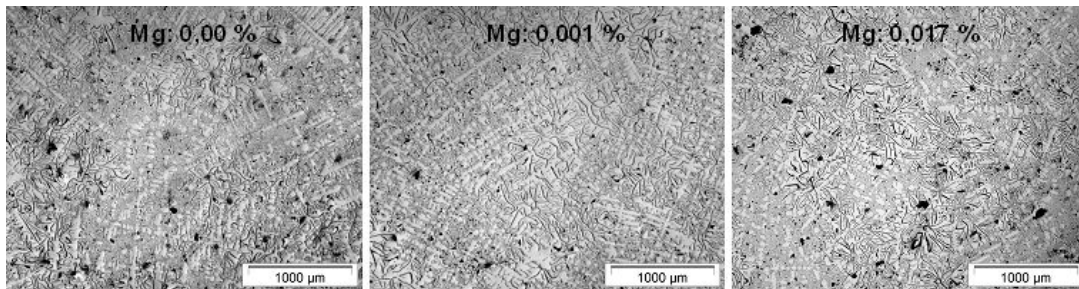


Abbildung 4.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen zur Untersuchung des Einflusses des Mg-Gehaltes auf die Graphitbildung, Versuchsnummer VI 18, 22, 26

lyse von MnSMg-Partikeln aus Proben mit 0,001 % Mg und bzw. 0,017 % Mg bestimmt. Das Ergebnis zeigt, dass der Anteil an Magnesium in den Ausscheidungen mit steigendem Magnesiumgehalt in der Probe steigt.

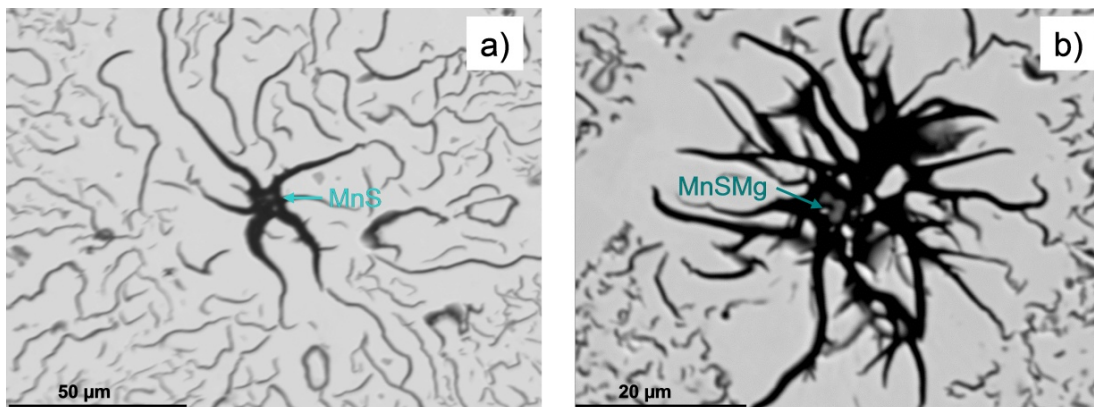


Abbildung 4.12: REM+EDX/WDX-Untersuchung von Graphitzentren mit MnS (a) bzw. MnSMg (b) im Zentrum; a: Versuchsnummer VI 20, b: Versuchsnummer VI 23

Unter den gegebenen Randbedingungen kann kein deutlicher Einfluss des Magnesiums auf das Gefüge von Gusseisen mit Lamellengraphit festgestellt werden. Die Proben weisen eine ähnliche Graphitlamellenausbildung und sowohl MnS-Ausscheidungen auf der Matrix als auch in den Graphitzentren auf. Die Proben, die mit Magnesium behandelt wurden, weisen außerdem MnSMg-Partikel auf.

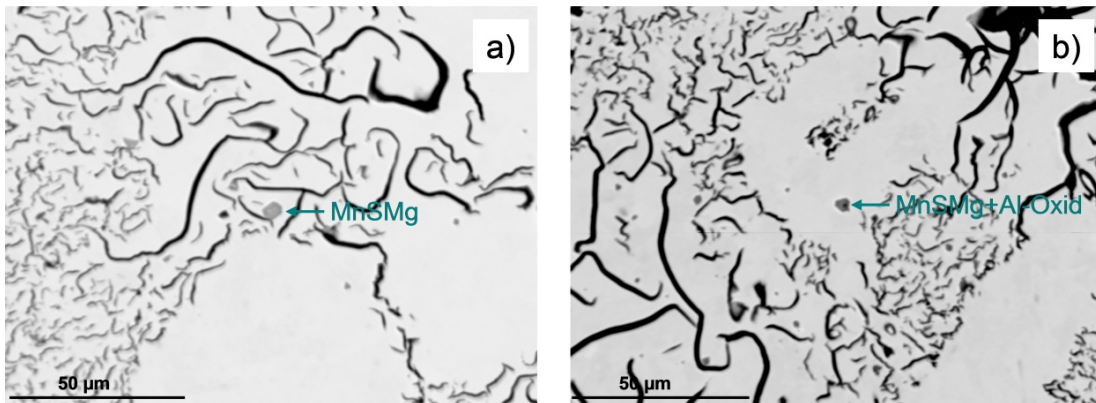


Abbildung 4.13: Gemessene Ausscheidungen in der Matrix: MnSMg (a) und MnSMg+Aluminiumoxid (b); a, b: Versuchsnummer VI 20

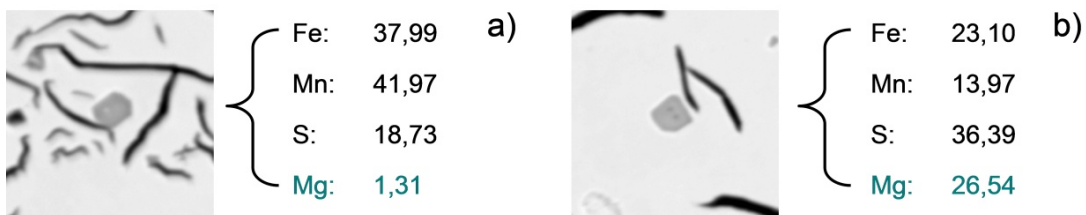


Abbildung 4.14: MnSMg-Partikel und ihrer chemische Zusammensetzung, entnommen einer Probe mit 0,001 % Mg (a) und einer Probe mit 0,017 % Mg (b); a: Versuchsnummer VI 20, b: Versuchsnummer VI 24

#### 4.1.5.3 Sauerstoff

Bei den Gießversuchen der Serien V und VI wurden Sauerstoffmessungen durchgeführt, um einen möglichen Einfluss des Sauerstoffes auf die Graphitausbildung festzustellen.

In Serie V sollte ein Einfluss des Sauerstoffes in Kombination mit unterschiedlichen Mn- und S-Gehalten ermittelt werden.

In Serie VI sollte ein Einfluss des Sauerstoffes bei konstanten Mn- und S-Gehalten und verschiedenen Mg-Gehalten festgestellt werden.

Die Sauerstoffmessungen wurden mit einem Leco TC-300 im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf durchgeführt. Das TC-300 ist ein mikroprozessor-

## 4. Ergebnisse und Diskussionen

---

und softwaregesteuertes Analysensystem zur Bestimmung des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes in Proben. Das System ist mit einem Elektrodenofen (EF-300) ausgerüstet. Die Sauerstoffbestimmung erfolgt über eine IR-Zelle mittels Infrarotabsorption und -messung. Der in der Probe enthaltene Sauerstoff wird als Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) gemessen.

Anhand der Proben der Serie V wurde bereits festgestellt, dass die Mn- und S-Gehalte die Graphitusbildung maßgeblich beeinflussen. Der gemessene Sauerstoffgehalt dieser Proben ist jeweils nahezu konstant. Die genauen Messwerte sind der Tabelle 4.1 zu entnehmen. Einzig bei Probe 14 wurde ein etwa doppelt so hoher Sauerstoffgehalt wie bei den anderen Proben gemessen. Das Gefüge dieser Probe ist dem Gefüge der Probe 12 in seinen Eigenschaften unterlegen. Zusammenfassend kann der Sauerstoff nicht als der verantwortliche Faktor für die Änderungen des Gefüges (Abb. 4.10) angesehen werden.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Sauerstoffmessungen in den Proben der Gießserie V und VI

Serie	Schmelze	Chem. Zus.					Mn/S	% O
		C	Si	Mn	S	Mg		
V	6	3,55	2,3	0,31	0,05	0,00	51,6	0,0047
	8	3,55	2,3	0,4	0,02	0,00	20	0,0053
	10	3,55	2,3	0,8	0,04	0,00	20	0,0043
	12	3,55	2,3	0,402	0,06	0,00	6,7	0,0045
	14	3,55	2,3	0,804	0,12	0,00	6,7	0,0107
VI	15	3,55	2,3	0,402	0,06	0,00	6,7	0,0029
	16							0,0166
	17							0,0059
	18							0,0064
	19	3,55	2,3	0,402	0,06	0,001	6,7	0,0047
	20							0,0034
	21							0,0057
	22							0,0065
	23	3,55	2,3	0,402	0,06	0,017	6,7	0,0038
	24							0,0052
	25							0,0058
	26							0,0060

Die Ergebnisse der Sauerstoffmessungen der Proben der Serie VI zeigen wie die Proben der Serie V ähnliche Werte. Die einzigen Ausreißer sind die Sauerstoffgehalte der Proben 15 und 16. Ein Einfluss auf die Graphitusbildung war jedoch nicht festzustellen.

#### 4.1.5.4 Titan

Die Gießversuche der Serie VII mit Zugabe von Titan in Form von Ferro-Titan 70 (Ti 72,4 %, Al 0,37 %) wurden mit dem Ziel der Überprüfung der Ergebnisse der MICRESS-Simulationen, die in Kapitel 4.2.2 dargestellt werden, durchgeführt. Die Simulationen zeigen, dass sich ein höherer Titangehalt in der Schmelze negativ auf die Graphitkeimbildung auswirkt, da Titan zusammen mit Schwefel und Kohlenstoff Ausscheidungen bildet. Somit bleibt weniger Schwefel für die MnS-Bildung in der Schmelze zur Verfügung.

Für die Gießserie VII wurden vier unterschiedliche Titangehalte ausgewählt: 0,01 %, 0,02 %, 0,04 % und 0,06 % (Tabelle 3.4). Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchungen zeigen, wie in Abbildung 4.15 beobachtet werden kann, dass Titan wie erwartet den Anteil an D-Graphit erhöht. Die Probe mit 0,01 % Ti weist das beste Ergebnis mit 70 % I B 4/5 + 30 % I D 5 auf. Die Graphitausbildung der Proben mit 0,02 % Ti und bzw. 0,04 % Ti ist mit jeweils 50 % I B 4 + 50 % I D 5 sehr ähnlich. Die ungünstigste Struktur wurde bei der Probe mit 0,06 % Ti beobachtet, da in diesem Fall nur noch 30 % des Graphits der Form I B4 und der Rest der Form I D 5/6 entspricht.

Die mikroskopischen Untersuchungen der Proben sowohl mit dem Lichtmikroskop als auch mit dem REM+EDX/WDX zeigen, dass die Proben deutliche Unterschiede bezüglich der Ausscheidungen aufweisen. In Abbildung 4.16 sind in grau die MnS-Ausscheidungen zu sehen und in orange die TiN-Ausscheidungen (s. auch Kap. 4.1.2).

Die Probe mit 0,02 % Ti weist die größten Ausscheidungen auf, gefolgt von der Probe mit 0,04 % Ti und mit ähnlich großen Ausscheidungen die Proben mit 0,01 % Ti und 0,06 % Ti. Die mikroskopischen Beobachtungen zeigen weiterhin, dass die Probe mit dem höchsten Ti-Gehalt, eine sehr hohe Anzahl an kleinen Ausscheidungen besitzt. Diese sind in der Aufnahme kaum sichtbar.

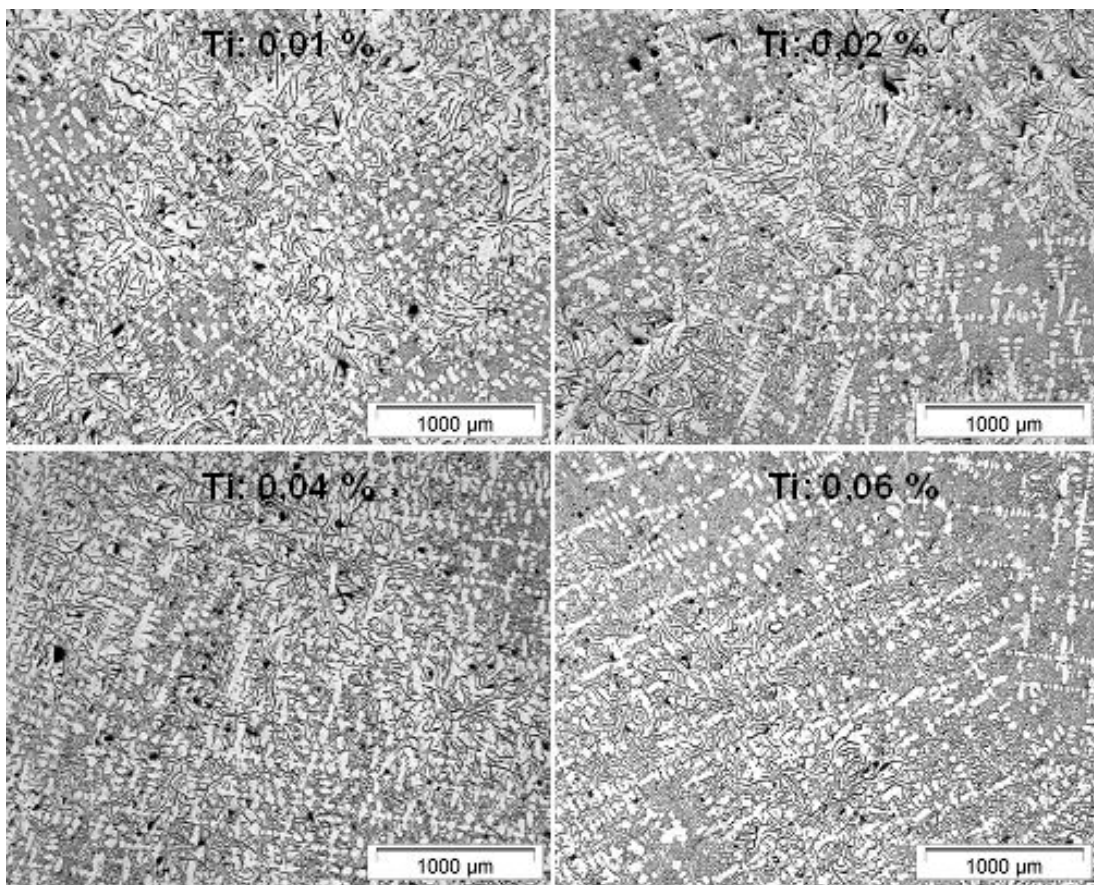


Abbildung 4.15: Einfluss des Ti-Gehaltes auf das Gefüge - Lichtmikroskopie, Versuchsnummer VII 30



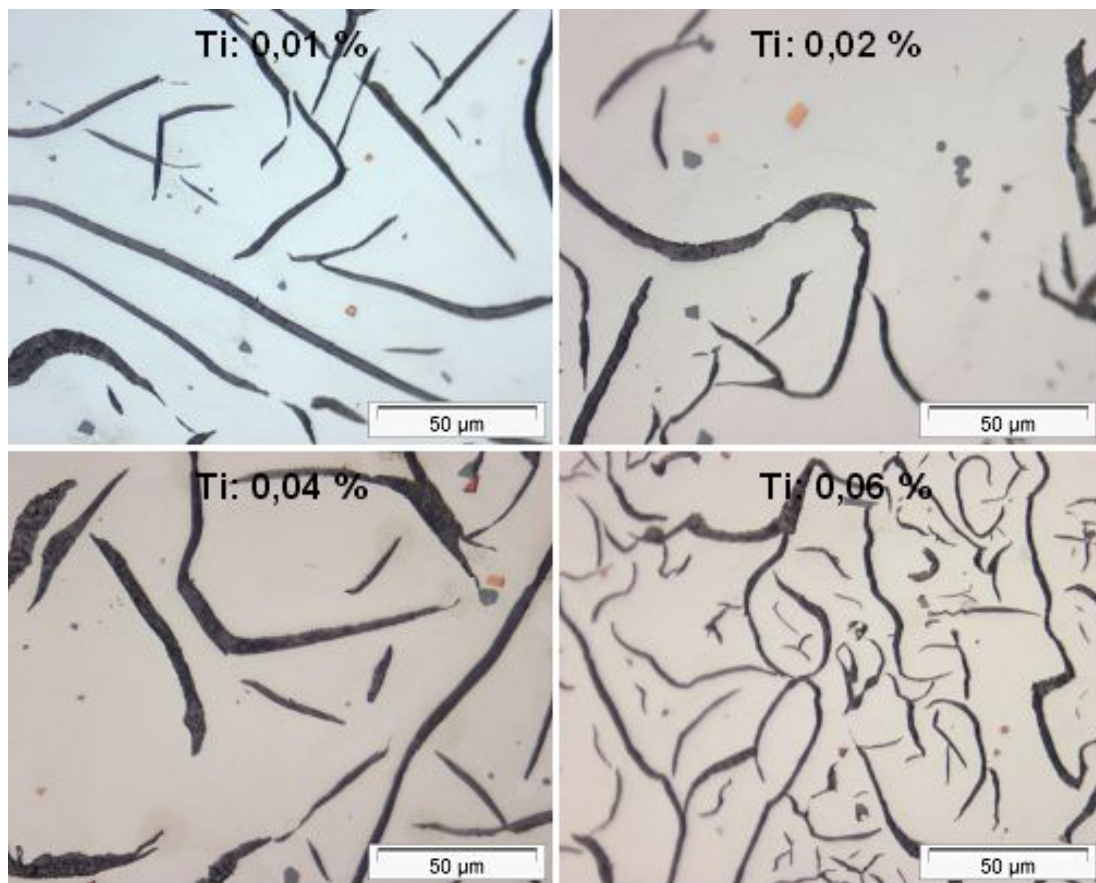


Abbildung 4.16: Einfluss des Ti-Gehaltes auf das Gefüge - Ausscheidungen, Versuchsnummer VII 30

### 4.2 Numerische Simulationen

Als Hilfe für die Erklärung der Keimbildung von Graphit in GJL-Schmelzen werden parallel zu den experimentellen Versuchen numerische Simulationen durchgeführt. Diese Rechnungen sollen zusätzliche Hinweise auf mögliche keimbildende Ausscheidungen geben, an denen Graphit ankristallisieren könnte.

Die Berechnungen werden anfangs mit möglichst allen ermittelten Elementen der chemischen Zusammensetzung der Proben I4 durchgeführt. Das bedeutet einen sehr großen Rechenaufwand. Sobald ein paar Parameter abgegrenzt werden können, wird der Rechenaufwand deutlich geringer. Die Simulationen werden mit der Thermo-Calc- und MICRESS-Software realisiert.

#### 4.2.1 Thermo-Calc-Rechnungen

##### 4.2.1.1 Auswahl der thermodynamischen Datenbank

Thermo-Calc ist ein Programm zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte und Phasendiagramme auf Basis thermodynamischer Datenbanken. Mit dieser Software ist es möglich, die Bildungstemperatur, die thermodynamische Stabilität sowie die Abfolge der gebildeten Phasen zu untersuchen. Außerdem können die Einflüsse verschiedener Elemente und ihrer Konzentrationen auf die Phasenbildung beobachtet werden, vorausgesetzt diese Elemente befinden sich in der Thermo-Calc-Datenbank [47]. So kann zum Beispiel die Zusammensetzung der Impfmittel nicht in vollem Maße berücksichtigt werden, da nicht alle im Impfmittel enthaltenen Elemente Bestandteil der Datenbank sind.

Angesichts der chemischen Analyse der zu simulierenden Legierung, die aus sehr vielen Elementen besteht, wurde die kommerzielle thermodynamische Datenbank TCFE3 von Thermo-Calc Software AB verwendet. Diese Datenbank ist anwendbar für Legierungen mit mindestens 50 % Fe. In der Tabelle 4.2 sind die Elemente der Datenbank TCFE3 und die empfohlenen Grenzen für die jeweiligen Elemente aufgeführt.

Die Simulationen wurden im Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal und bei Access e.V. [48] in Aachen durchgeführt. Die bei Access durchgeführten Simulationen basieren auf der spektral ermittelten Zusammensetzung der Probe I4 (Tabelle: 4.3).

Tabelle 4.2: Elemente und deren Grenzen der Thermo-Calc Datenbank TCFE3

Element	max [Gew. %]	Element	max [Gew. %]	Element	max [Gew. %]	Element	max [Gew. %]
Al	5,0	Cu	1,0	Nb	5,0	Si	5,0
B	Spuren	Mg	Spuren	Ni	20,0	Ti	2,0
C	5,0	Mn	20,0	O	Spuren	V	5,0
Co	15,0	Mo	10,0	P	Spuren	W	15,0
Cr	30,0	N	1,0	S	Spuren	Fe	min 50

Tabelle 4.3: Chemische Zusammensetzung der Probe I4 aus der Vorversuchsserie in Gewichtsprozent

Fe	C	Si	Mn	S	Al	N	Ti
93,43	3,409	1,528	0,721	0,047	0,006	0,005	0,040
Ni	Cr	P	Cu	Mo	V	Ce	Mg
0,056	0,237	0,026	0,199	0,013	0,008	0,035	0,003

Im ersten Schritt wurde eine Scheil-Simulation mit Thermo-Calc durchgeführt. Die Scheil-Simulation ist eine einfache Form der Erstarrungssimulation, ohne Berücksichtigung der Erstarrungsmorphologie. Die Rechnung beginnt im flüssigen Zustand. An der fortschreitenden Erstarrungsfront wird lokales Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der Schmelze angenommen. Die neu entstandene feste Phase wird im Folgenden nicht mehr weiter berücksichtigt, da die Diffusion im festen Zustand vernachlässigt wird. Die Rechnung wird so lange fortgesetzt bis keine flüssige Phase mehr vorhanden ist. Als Ergebnis erhält man die Identität, die Zusammensetzung und den Anteil der unter den vereinfachten Modellannahmen gebildeten Phasen.

Die Scheil-Näherung stellt allgemein eine recht gute Näherung für viele technische Erstarrungsprozesse dar. Zu merklichen Abweichungen zum realen Erstarrungsverhalten kommt es allerdings vor allem im Bereich des Erstarrungsbeginns sowie am Ende der Erstarrung, sowie beim Vorhandensein von Elementen mit schneller Diffusion im festen Zustand. Dies ist besonders bei den Elementen: C, S, N und

P der Fall.

Thermo-Calc ermöglicht eine erweiterte Form der Scheil-Modellierung unter Berücksichtigung der schnellen Diffusion der interstitiellen Elemente im Festen.

Auf Grund der Komplexität des Legierungssystems mit mehreren interstitiellen Elementen (4.3) kam es dabei allerdings zu erheblichen numerischen Problemen.

### 4.2.1.2 Ermittlung der Erstarrungs-Abfolge

Für die Ermittlung der Erstarrungsabfolge werden mit Thermo-Calc die Scheil-Diagramme in dem stabilen (Fe-Graphit) und in dem metastabilen (Fe-Zementit) System berechnet. Das Scheil-Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen dem Anteil der festen Phasen und der Temperatur [6]. Dabei entspricht das metastabile System dem Erstarrungspfad, der bis zur erstmaligen Graphitbildung durchlaufen wird, es liefert deshalb wichtige Erkenntnisse über die Bedingungen bei der Keimbildung von Graphit.

In der Abbildung 4.17 ist das Scheil-Diagramm des stabilen Systems dargestellt. Die Liquidustemperatur (1) beträgt 1196 °C. Als erste Phase (2) wird die  $\gamma$ -Phase gebildet, gefolgt von der  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ -Phase (3) ab 1185 °C. Bei ca. 1149 °C entsteht Graphit (4). MnS (5) wird erst unterhalb dieser Temperatur bei 1136 °C stabil. Nachfolgend entstehen noch: Zementit (6) und Carbonitride (7), diese sind für die Fragestellung der Graphitkeimbildung jedoch irrelevant. Die weiteren vom Scheil-Modell vorausgesagten Phasen sind wegen der Schwächen des Modells gegen Ende der Erstarrung nicht mehr vertrauenswürdig.

Das metastabile Scheil-Diagramm ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Auch in diesem Fall liegt die Liquidustemperatur (1) bei 1196 °C. Die Entstehung der  $\gamma$ -Phase (2) und der  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ -Phase (3) ist identisch mit der Bildung der Phasen im stabilen System. Da die Bildung von Graphit jedoch unterdrückt ist, bildet sich zunächst MnS (4) bei 1143 °C und danach Zementit (5) bei 1124 °C. Gegen Ende der Erstarrung entstehen Silizium-Ausscheidungen (100 % Si) (6) und Carbonitride (7).

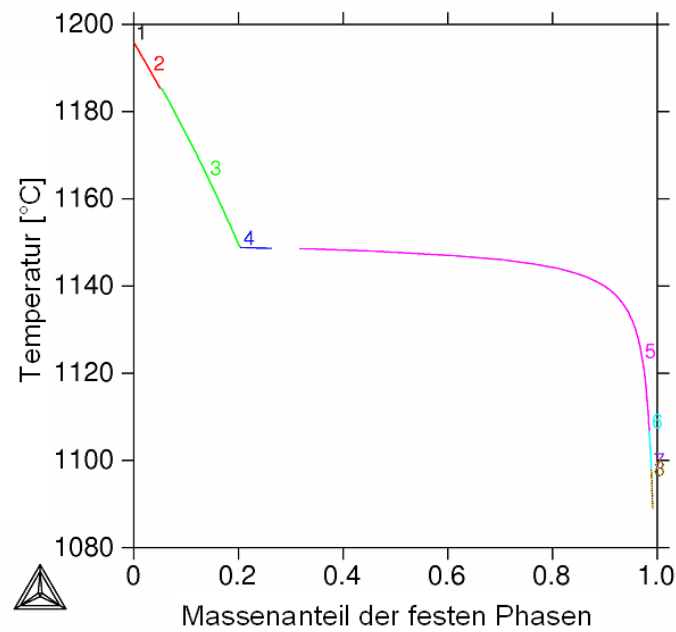


Abbildung 4.17: Scheil-Diagramm im stabilen System

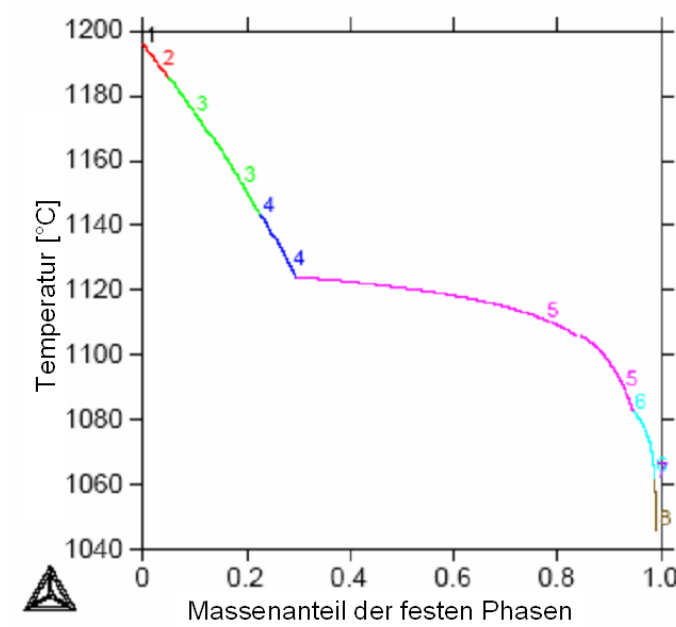


Abbildung 4.18: Scheil-Diagramm im metastabilen System

### 4.2.1.3 Sensitivitätsanalyse

Zur Identifikation der relevanten Elemente für die weiteren Simulationen wird eine Sensitivitätsanalyse mit Thermo-Calc durchgeführt. Dazu wird mittels einer metastabilen Scheil-Simulation der Einfluss jedes Elementes auf die genauen Werte der Liquidustemperatur (in Kelvin) für jede Phase untersucht, indem die einzelnen Elemente nacheinander bei der Rechnung nicht berücksichtigt werden.

In der Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse dargestellt. In der Tabelle sind die signifikanten Temperaturabweichungen mit rot markiert. Solche hohen Abweichungen werden als Kriterium für die wichtige Bedeutung des jeweiligen Elements gewertet. Als relevante Phasen werden neben Zementit alle in der Scheil-Simulation vor dem Zementit entstandenen Phasen berücksichtigt, nämlich die Schmelze, die Primärphase  $\gamma$ , Titancarbosulfid  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$  und Mangansulfid  $\text{MnS}$ .

Das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse ist eine repräsentative Elementteilmenge, bestehend aus C, Si, Mn, S, Ti, P und Cr. Die bei dieser Elementauswahl resultierenden gesamten Temperaturabweichungen sind ebenfalls in der Tabelle 4.4 aufgeführt. Allerdings wird festgestellt, dass bei zusätzlicher Vernachlässigung von Chrom die Gesamtlegierung auf Basis der Bildungstemperaturen der ersten fünf Phasen noch besser repräsentiert wird, die Temperaturdifferenzen der beiden Systeme mit und ohne Chrom sind in der Tabelle 4.4 grün markiert. Aus diesem Grund wird für die MICRESS-Simulation schließlich das 7-komponentige Subsystem Fe-C-Si-Mn-S-Ti-P ausgewählt.

Tabelle 4.5 stellt die vereinfachte chemische Zusammensetzung der neu zu simulierenden Legierung mit den aus der Sensitivitätsanalyse relevanten resultierenden Elementen dar. Auf diese Art und Weise, ist es möglich, die Komplexität und damit die Rechenzeit der MICRESS-Simulation zu verringern ohne die Ergebnisse wesentlich zu beeinflussen.

Abbildung 4.19 zeigt einen schematischen Vergleich des Ergebnisses einer Thermo-Calc-Erstarrungssimulation (gerade Linie) für das stabile System, durchgeführt mit der in Tabelle 4.5 gezeigten Zusammensetzung, mit einer experimentell ermittelten Abkühlkurve.

In Abbildung 4.19 ist zu erkennen, dass gemäß der Thermo-Calc-Rechnungen bei 1195 °C die  $\gamma$ -Phase entsteht, gefolgt von der  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ -Phase bei 1185 °C. Graphit

Tabelle 4.4: Auswahl der relevanten Legierungselemente anhand des Einflusses auf die Bildungstemperaturen der ersten 5 Festphasen bei der metastabilen Scheil-Erstarrung

	$T_{Liq}(\gamma)$	$T_{Liq}(\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2)$	$T_{Liq}(\text{MnS})$	$T_{Liq}(\text{Zementit})$	$T_{Liq}(\text{Si-Phase})$
Referenz Z.S.	1468,994	1458,584	1416,31	1397,172	1355,864
Referenz+0,005 N	1469,232	1458,096	1416,366	1397,172	
ohne C	1775,9		1709,176		
$\Delta T(\text{C})$	<b>306,906</b>		<b>292,866</b>		
ohne Si	1520,474	1460,511	1424,623	1415,408	
$\Delta T(\text{Si})$	<b>51,48</b>	<b>1,927</b>	<b>8,313</b>	<b>18,236</b>	
ohne Mn	1471,466	1460,971		1399,092	1351,139
$\Delta T(\text{Mn})$	<b>2,472</b>	<b>2,387</b>		<b>1,92</b>	<b>-4,725</b>
ohne P	1470,351	1458,607	1416,549	1397,955	1362,956
$\Delta T(\text{P})$	<b>1,357</b>	<b>0,023</b>	<b>0,239</b>	<b>0,783</b>	<b>7,092</b>
ohne S	1470,908			1397,825	1355,465
$\Delta T(\text{S})$	<b>1,914</b>			<b>0,653</b>	<b>-0,399</b>
ohne Cr	1468,251	1457,824	1416,156	1395,531	1356,01
$\Delta T(\text{Cr})$	<b>-0,743</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,154</b>	<b>-1,641</b>	<b>0,146</b>
ohne Cu	1469,727	1458,967	1417,267	1397,87	1354,711
$\Delta T(\text{Cu})$	<b>0,733</b>	<b>0,383</b>	<b>0,957</b>	<b>0,698</b>	<b>-1,153</b>
ohne Ni	1469,19	1458,883	1416,533	1397,334	1355,712
$\Delta T(\text{Ni})$	<b>0,196</b>	<b>0,299</b>	<b>0,223</b>	<b>0,162</b>	<b>-0,152</b>
ohne Mo	1469,069	1458,625	1416,321	1397,255	1356,266
$\Delta T(\text{Mo})$	<b>0,075</b>	<b>0,041</b>	<b>0,011</b>	<b>0,083</b>	<b>0,402</b>
ohne V	1,469	1458,556	1416,297	1397,188	1355,934
$\Delta T(\text{V})$	<b>0,011</b>	<b>-0,028</b>	<b>-0,013</b>	<b>0,016</b>	<b>0,07</b>
ohne Ti	1469,083		1420,975	1397,733	1356,574
$\Delta T(\text{Ti})$	<b>0,0896</b>		<b>4,665</b>	<b>0,561</b>	<b>0,71</b>
ohne Al	1469,129	1458,566	1416,362	1397,25	1355,84
$\Delta T(\text{Al})$	<b>0,135</b>	<b>-0,018</b>	<b>0,052</b>	<b>0,078</b>	<b>-0,024</b>
ohne Mg	1469,074	1458,662	1416,377	1397,252	1356,275
$\Delta T(\text{Mg})$	<b>0,08</b>	<b>0,078</b>	<b>0,067</b>	<b>0,08</b>	<b>0,411</b>
C, Si, Mn, S, Ti, P, Cr	1470,225	1459,339	1417,609	1398,294	1355,445
	<b>1,231</b>	<b>0,755</b>	<b>1,299</b>	<b>1,122</b>	<b>-0,419</b>
C, Si, Mn, S, Ti, P	1469,453	1458,564	1417,444	1396,646	1355,595
	<b>0,459</b>	<b>-0,02</b>	<b>1,134</b>	<b>-0,526</b>	<b>-0,269</b>

und MnS entstehen in einem sehr engen Temperaturintervall, Graphit bei 1148 °C und MnS bei 1146 °C.

Da MnS erst ca. 2 °C unterhalb der Graphitbildung vorhergesagt wird, resultiert aus den Thermo-Calc-Rechnungen, dass die Keimbildung von Graphit nicht an MnS-Partikeln statt finden kann. Unter realen Bedingungen, zum Beispiel bei korrekter Berücksichtigung der Diffusion im festen Zustand, wäre es jedoch durchaus

Tabelle 4.5: Auf Basis der Sensitivitätsanalyse reduzierte (vereinfachte) chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent

Fe	C	Si	Mn	S	Ti	P
Rest	3,409	1,528	0,721	0,047	0,040	0,026

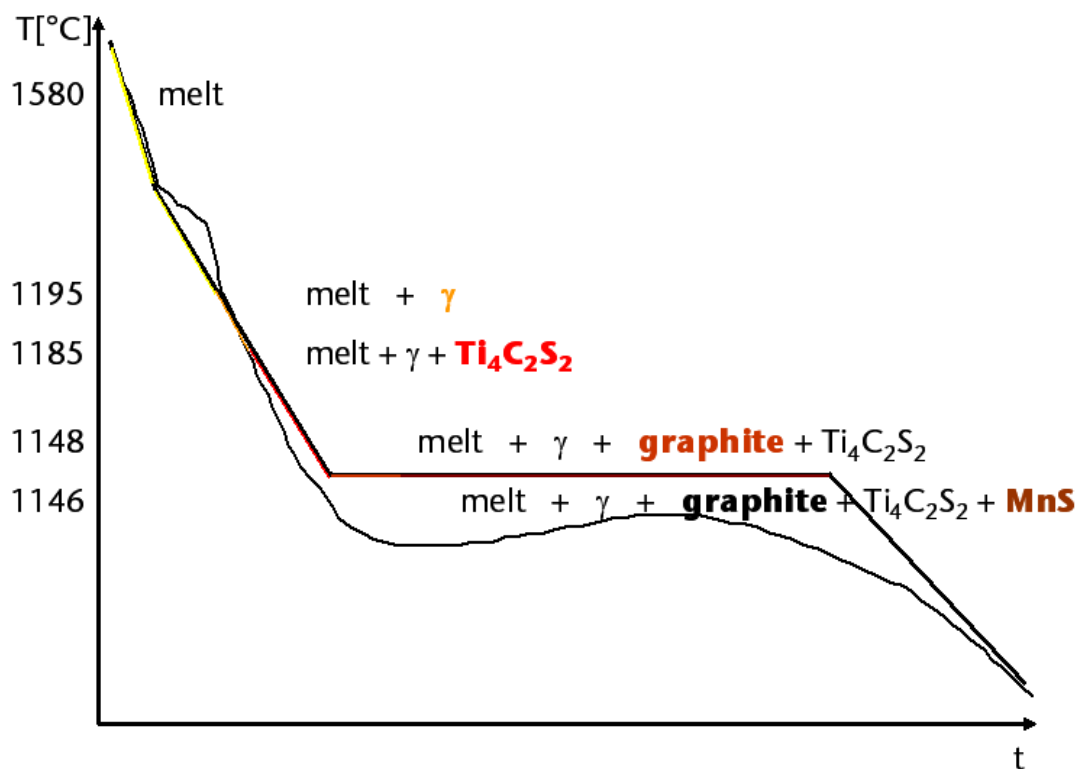


Abbildung 4.19: Schematischer Vergleich des Ergebnisses einer Thermo-Calc-Erstarrungssimulation (gerade Linie) für das stabile System mit einer experimentell ermittelten Abkühlkurve

vorstellbar, dass MnS vor Graphit entsteht und damit als keimbildungsförderndes Fremdsupstrat für die Graphitbildung zur Verfügung steht. Um diese wichtige Frage zu klären, werden MICRESS-Simulationen durchgeführt.



## 4.2.2 MICRESS-Simulationen

Die Software MICRESS wird für die weiteren Simulationen eingesetzt, da MICRESS im Gegensatz zu Thermo-Calc die Diffusionsvorgänge in allen Phasen korrekt berücksichtigt und die durch die Phasenumwandlungen bedingte Mikrostrukturbildung zweidimensional orts aufgelöst abbildet. Damit kommen die MICRESS-Simulationen dem realen Erstarrungsprozess deutlich näher als die Thermo-Calc-Rechnungen.

### 4.2.2.1 MICRESS-Simulationen

Für die MICRESS-Simulationen wird die aus der Sensitivitätsanalyse resultierende vereinfachte Zusammensetzung verwendet. Dadurch lassen sich die Rechenzeiten deutlich verringern, ohne das Ergebnis wesentlich zu beeinflussen. Die thermodynamischen Daten werden durch die direkte Ankopplung der TCFE3-Datenbank von Thermo-Calc an MICRESS und die Diffusionsdaten durch Verwendung der MOB2-Mobilitätsdatenbank bereitgestellt. Die MOB2-Datenbank liefert die vollständige Diffusionsmatrix der  $\gamma$ -Phase sowie Diagonalterme für die Diffusionskoeffizienten der flüssigen Phase. Letztere basieren allerdings nicht auf Messungen, sondern sind reine Schätzwerte ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). In den durchgeführten Simulationen wird der Diffusionskoeffizient für Kohlenstoff in der Schmelze auf  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angehoben, was zu realistischeren Strukturen der Primärdendriten führt. Grenzflächenenergien zwischen den festen Phasen und der Schmelze sind experimentell ebenfalls schwer zugänglich und werden deshalb auch geschätzt. Auch die Keimbildungsbedingungen (kritische Unterkühlung) für die unterschiedlichen Phasen sind nicht bekannt. Es werden daher kritische Keimbildungsunterkühlungen geschätzt bzw. bei Keimbildung auf heterogenen Keimbildnern plausible Radienverteilungen dieser Partikel angenommen. Aus diesen Gründen sind die nachfolgenden Ergebnisse als qualitativ bzw. als ein mögliches Szenario zu verstehen.

Die Anpassung der Randbedingungen (Wärmeextraktionsrate, Größe des Rechengebietes) erfolgt anhand der Abkühlkurve der Probe IV4 (nicht abgeschreckt). Da es bei den gegossenen Proben bei ungefähr 1140 °C zur Graphitbildung kommt, ist die metastabile Abkühlkurve experimentell nicht zugänglich.

Die Rekonstruktion der thermischen Bedingungen kann also nur anhand des Anfangsbereiches der Abkühlkurve (Primärerstarrung mit Rekaleszenz) sowie der

#### 4. Ergebnisse und Diskussionen

Gesamterstarrungszeit erfolgen. Die Korngröße (Größe des Rechengebietes unter Anwendung vielzähliger Symmetrie) wird mangels experimenteller Daten aus den mitgelieferten Schliffbildern auf 1mm geschätzt, die Wärmeextraktionsrate wird als zeitlich konstant angenommen.

Ausgehend von diesen Annahmen ergibt sich eine Wärmeextraktionsrate von  $5 \text{ Jcm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , bei der sich ähnliche Temperatur-Zeit-Kurven im Experiment und in der Simulation ergeben (Abb. 4.20). Dabei bildet sich eine typische äquiaxial-dendritische Morphologie aus (Abb. 4.21). Der mittlere Dendriten-Armabstand (DAS) beträgt ca.  $50\text{-}70 \mu\text{m}$  und liegt damit in derselben Größenordnung wie im Experiment.

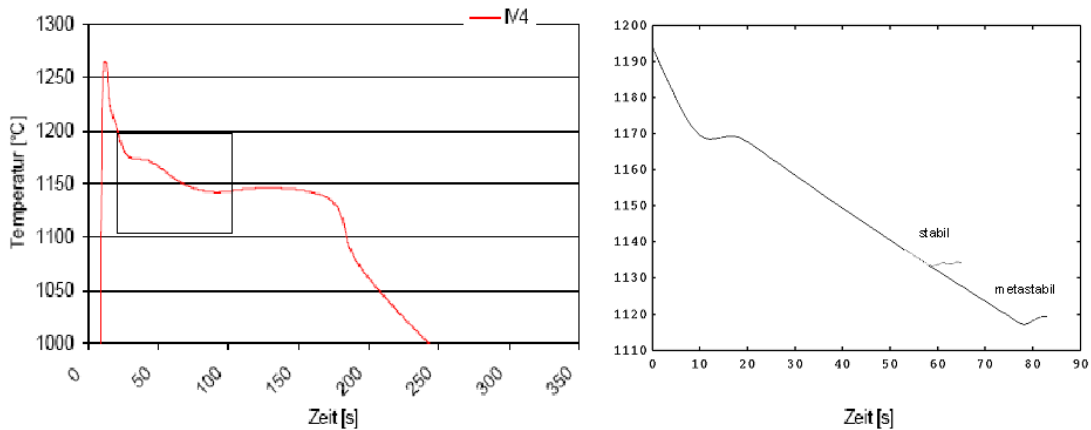


Abbildung 4.20: Vergleich der experimentellen (links) und der simulierten Abkühlungskurven (rechts)

Die  $\gamma$ -Phase entsteht entsprechend der in der Simulation angenommenen Keimbildungsunterkühlung etwa  $2^\circ\text{C}$  unterhalb der Liquidustemperatur von  $1469,5 \text{ K}$  bzw.  $1196,3^\circ\text{C}$ .

In der Datenbank ist eine  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ -Phase modelliert. Sie wurde experimentell nicht beobachtet, was daran liegen kann, dass die Partikel sehr klein und fein verteilt sind. Die MICRESS-Simulation zeigt, dass diese Phase unmittelbar in der Nähe des Primärdendriten im lokalen Seigerungsfeld schon 1,8 Sekunden nach der  $\gamma$ -Phase bei einer Temperatur von  $1189^\circ\text{C}$  ( $1462 \text{ K}$ ) ankeimt ( $4^\circ\text{C}$  höher als in der Thermo-Calc-Rechnung, 4.2.1). In Abbildung 4.22 (links), ist ein Ausschnitt der Abbildung 4.21 (rechts), dargestellt. Der rechte Balken in den jeweiligen Bildern zeigt die entsprechenden Konzentrationsverteilungen. Die  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ -Partikel sind

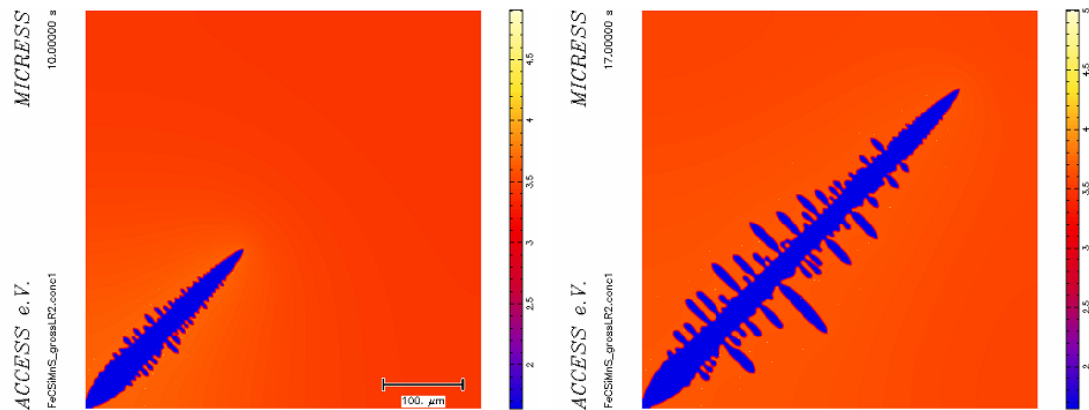


Abbildung 4.21: Die Morphologie der Primärphase nach 10 bzw. 17 Sekunden Erstarrungszeit (dargestellt ist die örtliche C-Verteilung)

als helle Punkte in der C-Konzentrationsverteilung zu erkennen. Auf der rechten Seite der Abbildung 4.22 kann die Verteilung der  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ -Partikel 77 Sekunden nach Simulationsbeginn beobachtet werden. Dargestellt ist die Ti-Verteilung. Dabei ist die Häufung der Partikel entlang des Primär-Dendritenarms deutlich erkennbar.

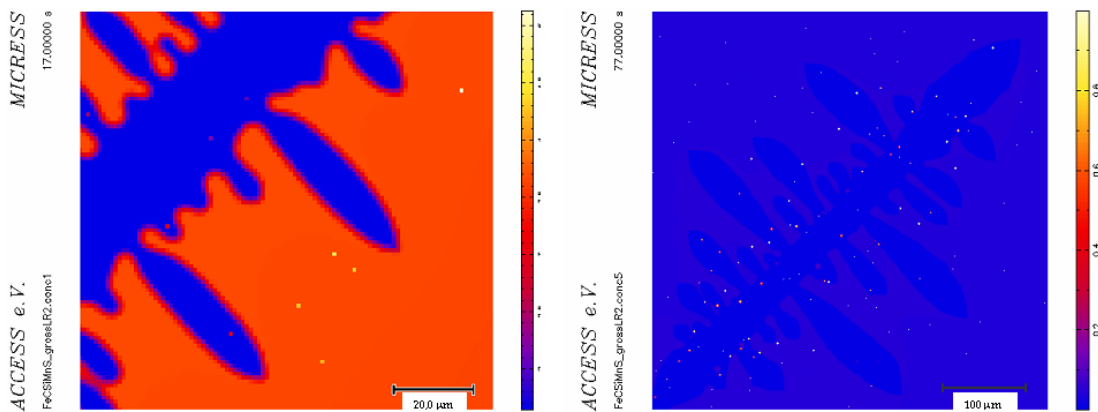


Abbildung 4.22:  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ -Partikel und ihre räumliche Verteilung, nach 17 bzw. 77 Sekunden, links ist ein Ausschnitt der C-Verteilung, rechts die Ti-Verteilung dargestellt

MnS keimt bei tieferen Temperaturen (1150,7 °C bzw. 1423,8 K), allerdings auch etwas höher im Vergleich zur Thermo-Calc-Rechnung (1144,25 °C bzw. 1417,4 K). Da das Primär-Dendriten-Wachstum zu diesem Zeitpunkt schon weiter fortge-

schritten ist und die Konzentrationsdifferenzen in der Schmelze weitgehend ausgeglichen sind, ist die räumliche Verteilung dieser Partikel recht gleichmäßig (Abb. 4.23, rechts), auch wenn die ersten MnS-Partikel nahe des Dendritenzentrums gebildet werden (Abb. 4.23, links). Da die MnS-Partikel als Keimstellen für Graphit in Frage kommen, wird ihre Größenverteilung im nächsten Abschnitt näher untersucht.

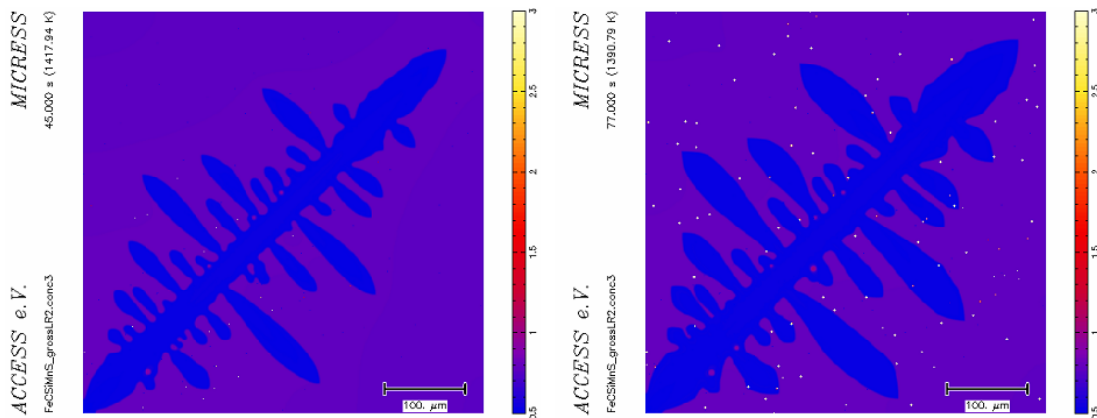


Abbildung 4.23: MnS-Partikel und ihre räumliche Verteilung nach 45 bzw. 77 Sekunden, Mn-Verteilung

### 4.2.2.2 Untersuchung der Keimbildungsbedingungen für Graphit

Die bisherigen Ergebnisse der MICRESS-Simulation zeigen, dass das Wachstum der für die Graphitbildung wichtigen Phasen, insbesondere MnS, nicht vom Wachstum der Primär-Phase zu trennen ist, da deren Wachstum durch die Nähe der Primärdendriten und deren Seigerungsfeld beschleunigt wird. Aus diesem Grund wird die Fragestellung der Graphitkeimbildung in die Simulation eines primären  $\gamma$ -Korns inklusive der interdendritischen Phasenbildung einbezogen, anstatt sie mittels einer zusätzlichen Simulation mit hoher Auflösung anzugehen.

Zunächst wird die thermodynamische Unterkühlung (= die treibende Kraft) für die mögliche Bildung der Graphit- und der Zementitphase untersucht (Abb. 4.24). Die Graphitphase wird entsprechend der vorliegenden MICRESS-Simulation unterhalb von 1144,8 °C thermodynamisch stabil. Bei metastabiler Erstarrung kommt es jedoch nicht zur Keimbildung des Graphits, da keine entsprechenden effekti-

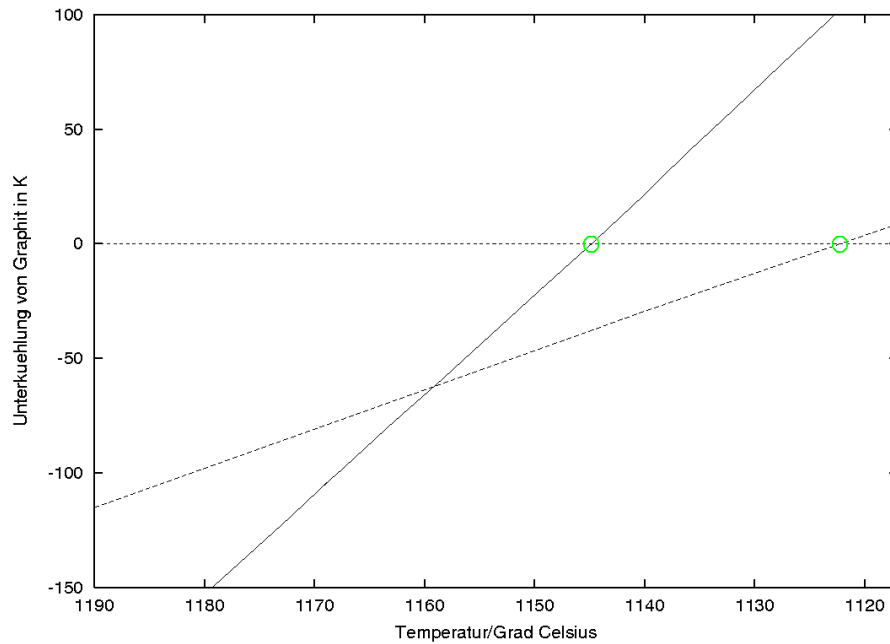


Abbildung 4.24: Verlauf der thermodynamischen Unterkühlung der Graphitphase (durchgezogene Linie) und der Zementitphase (gestrichelte Linie) während der Erstarrung, aufgetragen gegen die Temperatur. Oberhalb der Null-Linie (gepunktete Linie) ist die jeweilige Phase stabil

ven Substrate vorhanden sind. Bei Abfall der Temperatur unter 1122,2 °C wird schließlich Zementit stabil.

Die notwendige Unterkühlung für das Aufkeimen von Graphit an MnS-Partikel hängt vom Radius der MnS-Teilchen ab. Der mittlere und maximale Radius wird aus der MICRESS-Simulation ausgewertet und in Abbildung 4.25 gegen die Temperatur bei der Erstarrung aufgetragen.

Die kritische Unterkühlung (die mindest notwendige Unterkühlung) für die Keimbildung von Graphit wird minimal, wenn man idealer Weise vollständige Benetzbarkeit von MnS mit Graphit annimmt. Dann ist die für das Wachstum von Graphit mindestens notwendige Unterkühlung durch die dem Keimradius entsprechende Krümmungsunterkühlung der Graphitphase gegeben:

$$\Delta T_{\text{Nuc}} = 2\sigma / \Delta S \cdot r \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\sigma$  die Grenzflächenenergie der Graphitphase gegenüber der Schmelze,  $\Delta S$  die Umwandlungsentropie und  $r$  der Radius des MnS-Partikels.  $\Delta S$  ergibt sich aus der thermodynamischen Berechnung zu  $3,09 \text{ Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ,  $\sigma$  wird mangels verlässlicher Messwerte grob auf  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Jcm}^{-2}$  geschätzt, wobei allerdings die Ergebnisse davon empfindlich abhängen. Die Ergebnisse sind also nur als Szenario zur Veranschaulichung der Zusammenhänge zu verstehen.

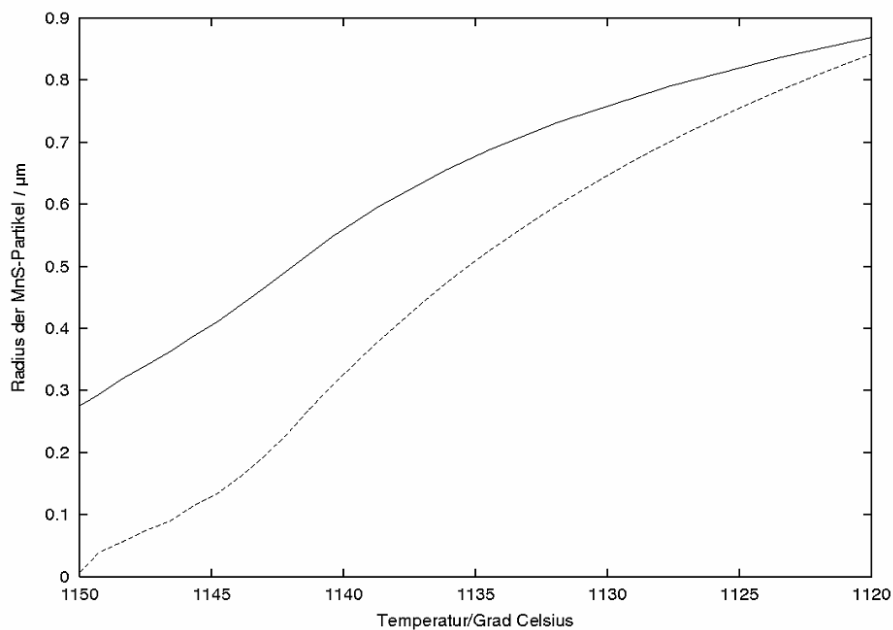


Abbildung 4.25: Verlauf des maximalen (durchgezogene Linie) und mittleren (gestrichelte Linie) MnS-Partikelradius während der Erstarrung, aufgetragen gegen die Temperatur

Unter den oben genannten Voraussetzungen kann nun die aus der Radienentwicklung der MnS-Partikel resultierende kritische Unterkühlung für die Graphitphase berechnet und mit der wirklich vorhandenen thermodynamischen Unterkühlung verglichen werden (Abb. 4.26).

Aus dem Schnittpunkt der Unterkühlungskurven lässt sich dann ableiten, bei welcher Temperatur die Graphitphase entstehen sollte. Demnach sollte die Graphitbildung (frühestens) unterhalb von 1140 °C beginnen, was sich in der MICRESS-Simulation nachvollziehen lässt (Abb. 4.27). Die Simulation wird direkt nach der Graphitentstehung angehalten, da eine korrekte Abbildung des Wachstums von

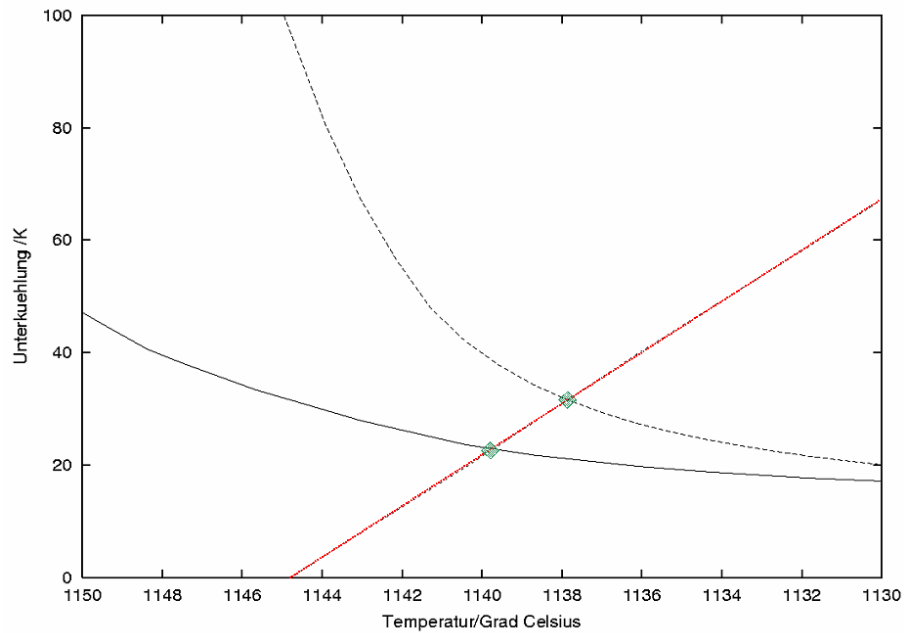


Abbildung 4.26: Verlauf der kritischen Unterkühlung unter Annahme vollständiger Benetzung für die maximale (durchgezogene Linie) und mittlere MnS-Partikelgröße (gestrichelte Linie). Als rote gepunktete Linie ist gleichzeitig die laut MICRESS-Simulation vorhandene effektive Unterkühlung der Schmelze bezüglich der Graphitbildung aufgetragen

Graphit und seiner Morphologie äußerst schwierig und nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

Die durchgeführten MICRESS-Simulationen ermöglichen auf Grund vieler unbekannter physikalischer Parameter nur qualitative oder semi-quantitative Aussagen. Dennoch lassen sich aus dem gewählten Szenario einige grundsätzliche Schlüsse ableiten, wie z. B. der Einfluss der verschiedenen Elemente auf die Keimbildung von Graphit. Dieser wird im Rahmen weiterer Simulationen untersucht.

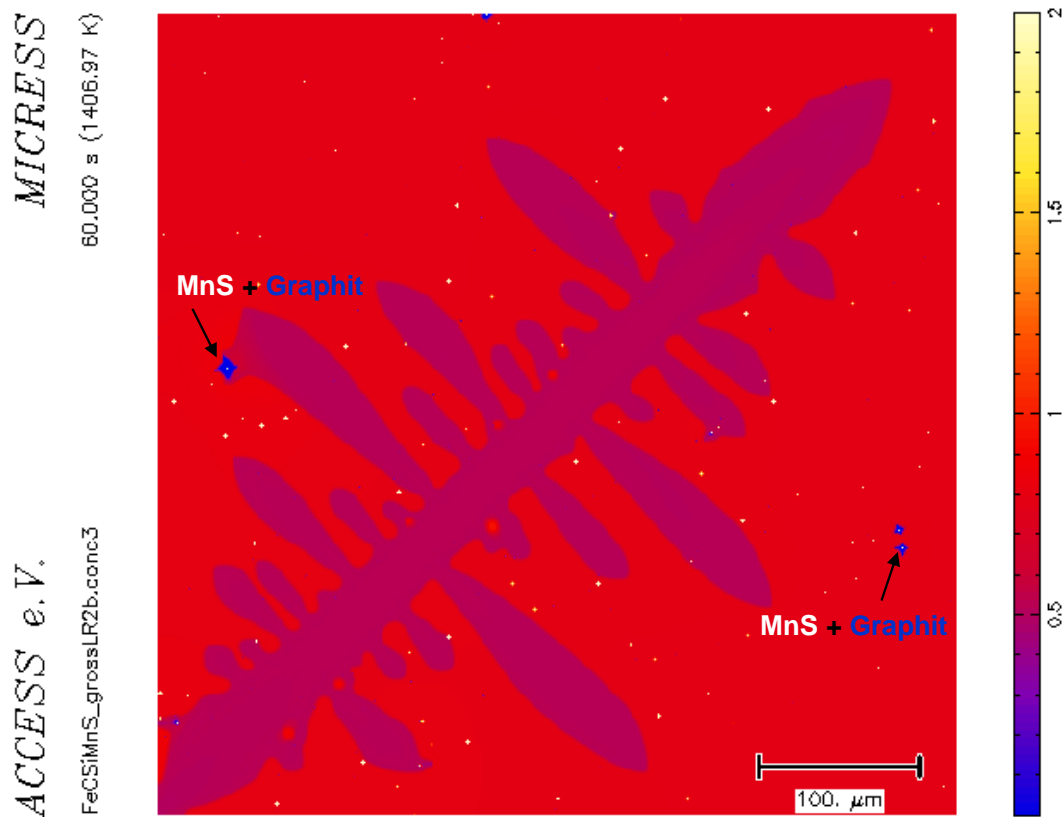


Abbildung 4.27: MICRESS-Simulation der Graphit-Entstehung, Mn-Verteilung. Die weißen Punkte repräsentieren MnS-Partikel, an denen der blau erscheinende Graphit entsteht [53], [55], [59]

### 4.2.2.3 Einfluss der Variation der Legierungszusammensetzung auf die Graphitkeimbildung

Im Rahmen dieser Simulationen wird der Einfluss der einzelnen Legierungselemente auf die Graphitkeimbildung in Gusseisen mit Lamellengraphit systematisch untersucht. Da MICRESS-Simulationen rechenzeitaufwändig sind, sollte durch Scheil-Simulationen der metastabilen Reaktion eine Vorauswahl derjenigen Elemente getroffen werden, die vermutlich einen deutlichen Einfluss auf die Entstehung von MnS bzw. auf die Liquidustemperatur von Graphit oder Zementit besitzen.

Die Tabelle 4.6 zeigt, dass bis zur Entstehung von Graphit für die Referenzlegierung, lediglich die Variation der Elemente C, Mn, Ti und S einen Einfluss auf



die thermodynamische Bildungstemperatur aller Phasen haben sollte, und damit eine wichtige Rolle für die Graphitbildung spielt. Zusätzlich wird Si in die Untersuchung einbezogen, da es die Bildungstemperatur von Zementit absenkt und damit indirekt die Graphitbildung begünstigen sollte.

Tabelle 4.6: Liquidustemperatur der bei der stabilen Erstarrung auftretenden Phasen, für die Referenzlegierung sowie für die jeweils in einem Element variierte Zusammensetzung. In der mit „Differenz“ gekennzeichneten Zeile ist die jeweilige Differenz zur Referenzlegierung angegeben. Die Temperaturangaben sind in Kelvin dargestellt

<b>TLiq</b>	$\gamma$	<b>Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub></b>	<b>MnS</b>	<b>Graphit</b>	<b>Graphit–MnS</b>	<b>Zementit</b>
Referenz	1469,453	1458,564	1417,444	1422,46	5,016	1396,646
C +0, 1%	1458,877	1450,389	1413,964	1422,589	8,625	1396,672
Differenz	-10,576	-8,175	-3,48	0,129	3,609	0,026
Mn +0, 1%	1469,103	1458,229	1425,328	1422,03	-3,298	1396,43
Differenz	-0,35	-0,335	7,884	-0,43	-8,314	-0,216
Si +0, 1%	1466,453	1458,251	1417,009	1422,909	5,9	1395,344
Differenz	-3	-0,313	-0,435	0,449	0,884	-1,302
Ti +0, 1%	1469,548	1510,819	1412,753	1422,517	9,764	1396,629
Differenz	0,095	52,255	-4,691	0,057	4,748	-0,017
S +0, 1%	1469,046	1469,001	1429,639	1422,429	-7,21	1396,685
Differenz	-0,407	10,437	12,195	-0,031	-12,226	0,039
P +0, 1%	1468,929	1458,558	1417,354	1422,215	4,861	1396,344
Differenz	-0,524	-0,006	-0,09	-0,245	-0,155	-0,302

Aufbauend auf dem Szenario, dass Graphit lediglich auf MnS-Partikeln ankeimen kann, und dass die mittlere Größe der MnS-Partikel entscheidend für die zur Keimbildung notwendige thermodynamische Unterkühlung von Graphit ist, wird in dem nächsten Schritt der Einfluss von C, Si, Mn, S und Ti sowie der Abkühlrate auf die Graphitbildung untersucht. Da für die Simulation zum Teil unbekannte Parameter verwendet werden, sind die Ergebnisse zwar nur als qualitativ zu werten, sie können aber bezüglich des Einflusses der variierten Elemente durchaus signifikant sein.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 4.31 bis 4.30) ist der Einfluss der Variation der jeweiligen Elemente auf die Graphitbildungstemperatur dargestellt. Die Bildungstemperatur für Graphit ist durch den Schnittpunkt der Unterkühlungskurven gegeben. In jeder Graphik der Abbildungen 4.31 bis 4.30 ist die Keimbil-

dungsunterkühlung von Graphit auf MnS-Partikeln der mittleren Korngröße über die Temperatur während der Erstarrung zusammen mit den jeweiligen thermodynamischen Graphitunterkühlungen aufgetragen. Die beiden Kurven sind jeweils für die Referenzlegierung und die variierte Legierung (bzw. in Abb. 4.33 für die variierte Abkühlungsbedingungen) abgebildet. Somit kann der Einfluss jeder einzelnen Variation auf die Graphitbildungstemperatur abgelesen werden.

Mangan (Abb. 4.28) zeigt eine eindeutig fördernde Wirkung auf die Bildung von MnS und damit auf Graphit. Eine Erhöhung der Mangankonzentration um 0,1 % bewirkt eine Erhöhung der Graphitbildungstemperatur um ca. 1,5-2 °C und sollte damit eindeutig den Graphitanteil im Endgefüge zur Lasten von Zementit erhöhen.

Dasselbe gilt in noch stärkerem Maße für Schwefel (Abb. 4.29). Eine Erhöhung des Schwefelanteils um 0,01 % ergibt eine Verschiebung der Graphitbildungstemperatur um ca. 3 °C. Demnach sollte Schwefel der effektivste Zusatz zur Begünstigung von Graphit im Gusseisengefüge sein.

Titan zeigt einen gegenteiligen Effekt (Abb. 4.30), da Titan die Bildung von  $Ti_4C_2S_2$  fördert und diese Phase Schwefel konsumiert. Dadurch ist eine deutliche Verringerung der Graphitbildungstemperatur um ca. 2 °C zu beobachten. Eine Minimierung des Titan-Gehaltes ist also durchaus als Strategie zur Erhöhung des Graphitanteils in Gusseisen in Erwägung zu ziehen. Es muss aber beachtet werden, dass bei dem eventuell ebenfalls denkbaren Szenario eines Aufkeimens von Graphit auf  $Ti_4C_2S_2$  die Wirkung genau umgekehrt wäre. Ein solches Alternativszenario kann durch die Simulation allein nicht ausgeschlossen werden, wird aber auf Grund der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mit variierenden Titangehalten nicht in Betracht gezogen.

Kohlenstoff fördert ebenso wie Titan die Bildung von  $Ti_4C_2S_2$  und hemmt damit die Bildung von MnS-Partikeln (Abb. 4.31). Eine Erhöhung um 0,1 % ergibt eine Verringerung der Graphitbildungstemperatur um 1-2 °C. Eine Verringerung des Kohlenstoffgehaltes sollte also die Graphitbildung begünstigen. Allerdings wäre damit auch eine deutliche Steigerung der Liquidustemperatur von  $\gamma$  und ein deutlich größerer Anteil an Primärerstarrung verbunden, was die absolut ausgeschiedene Graphitmenge reduzieren würde. Hier gilt es ein Optimum zu finden.

Silizium schließlich hat dagegen praktisch keinen Einfluss auf die Graphitbildungstemperatur wie in Abbildung 4.32 sichtbar ist. Allerdings ist es das einzige Ele-

ment, das maßgeblich die Zementitbildung hemmt (ca. 1 °C bei Zugabe von 0,1 % Silizium).

Zuletzt ist in Abbildung 4.33 noch der Einfluss einer schnelleren Abkühlung durch die Erhöhung der Wärmeextraktion um 50 % gezeigt. Hier ergibt sich eine Verschiebung der Graphitbildungstemperatur um 1 °C hin zu tieferen Werten, was eher zu einer Begünstigung der Zementitbildung führt. Dies ist natürlich so zu erwarten gewesen, wird aber dennoch berechnet, um den Einfluss der Legierungsvariationen quantitativ einordnen zu können. So lässt sich etwa abschätzen, dass die Zugabe von 0,01 % Ti eine ähnliche Wirkung haben sollte wie eine verdoppelte Abkühlungsgeschwindigkeit.

#### 4. Ergebnisse und Diskussionen

---

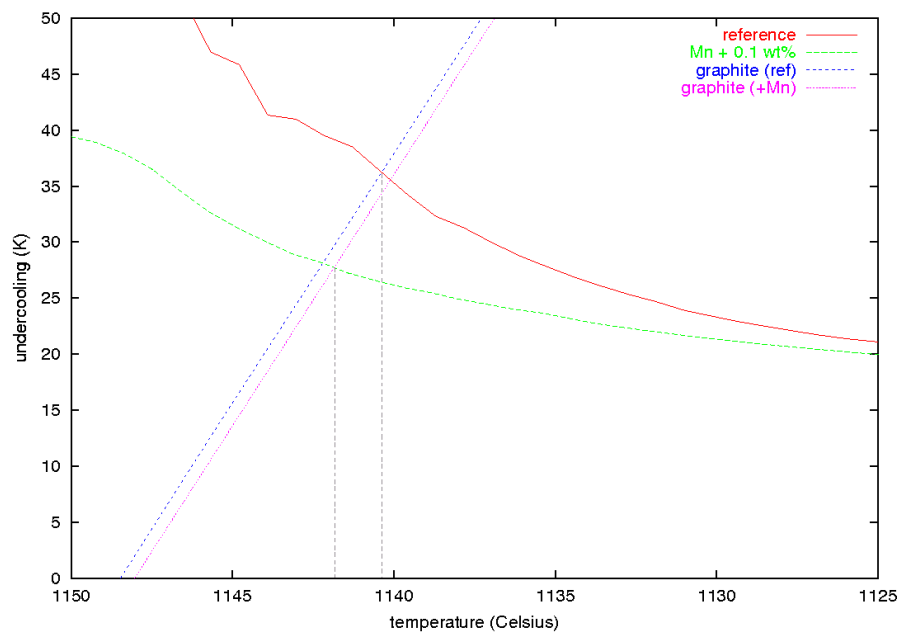


Abbildung 4.28: Einfluss der Variation des Mn-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur

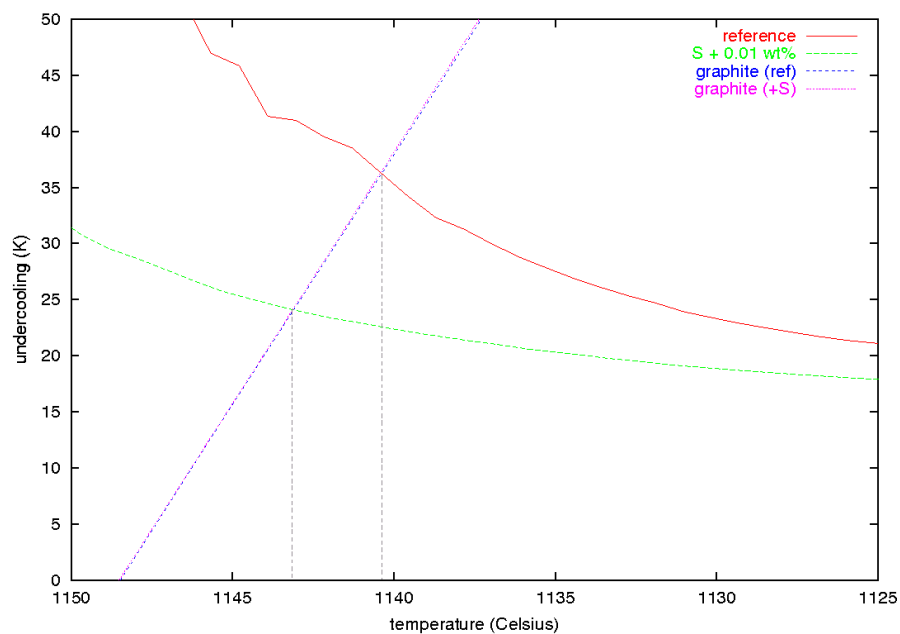


Abbildung 4.29: Einfluss der Variation des S-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur

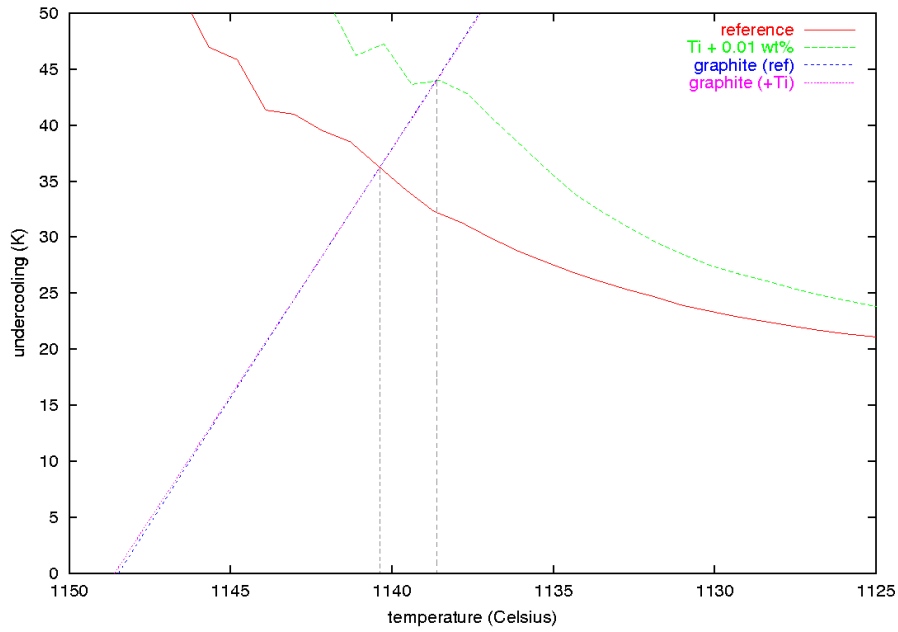


Abbildung 4.30: Einfluss der Variation des Ti-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur

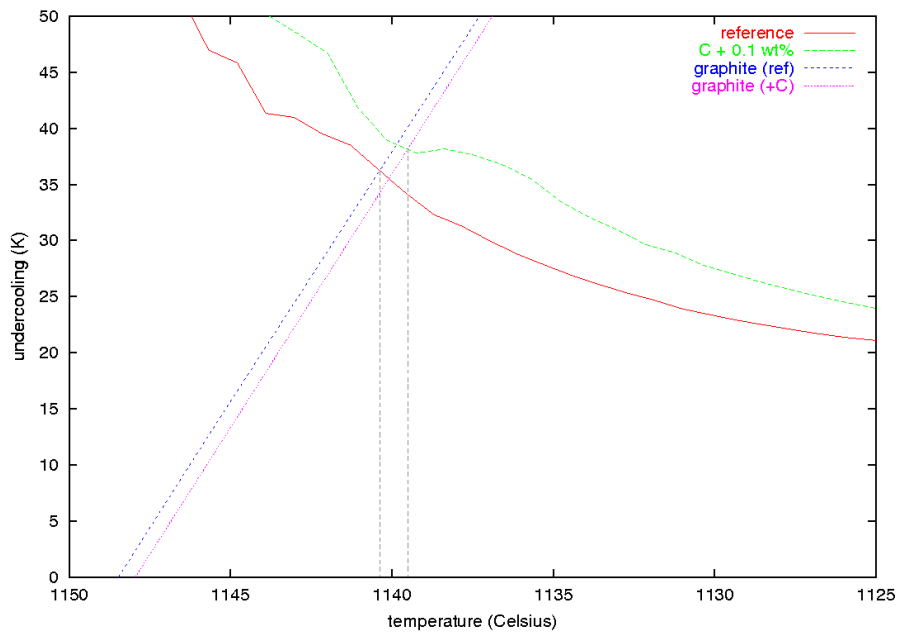


Abbildung 4.31: Einfluss der Variation des C-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur

#### 4. Ergebnisse und Diskussionen

---

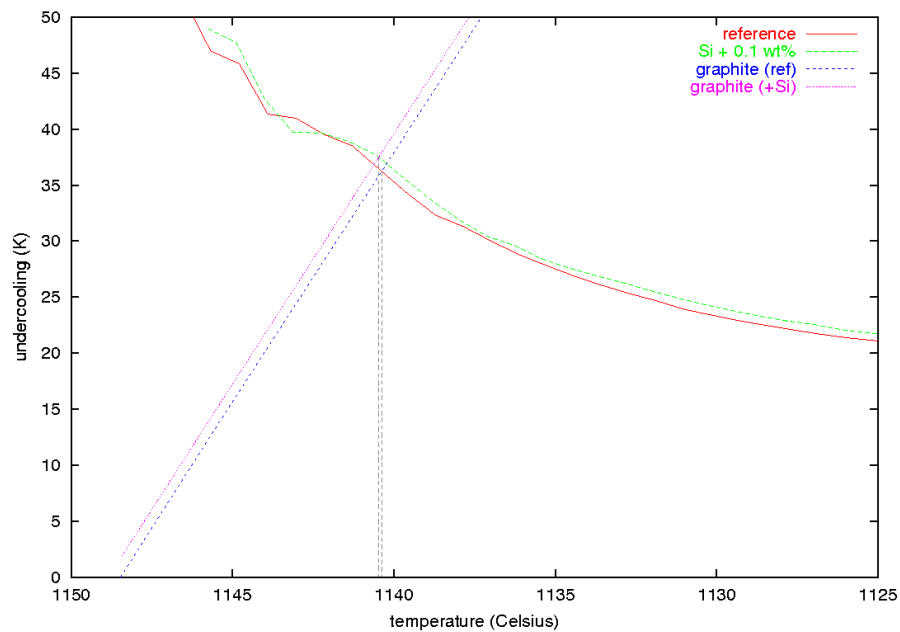


Abbildung 4.32: Einfluss der Variation des Si-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur

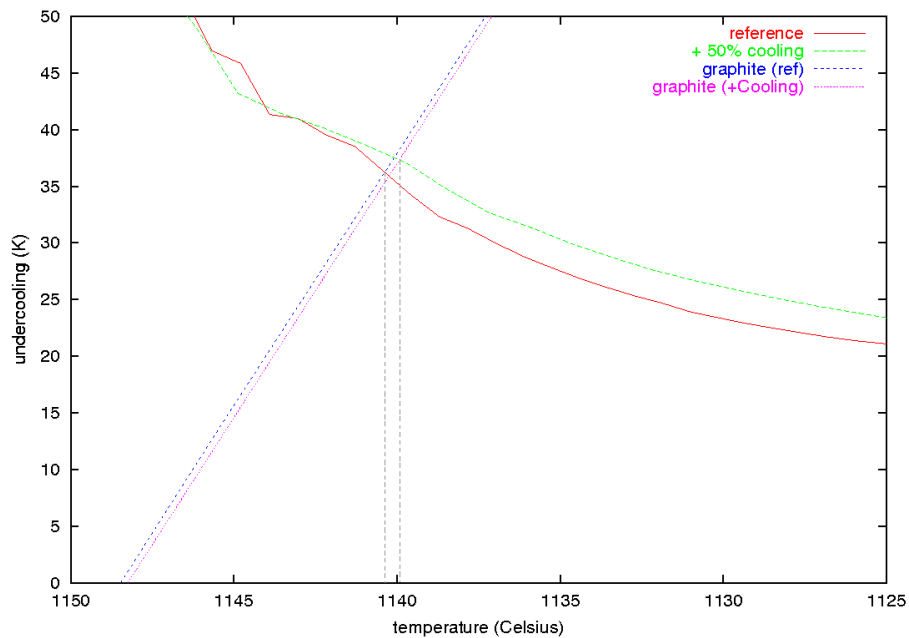


Abbildung 4.33: Einfluss der Variation der Abkühlgeschwindigkeit auf die Graphitbildungstemperatur

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung der Graphitkeimbildung in Gusseisen mit Lamellengraphit Schmelzen war das Thema vieler Forschungsarbeiten. Die Kenntnis darüber würde eine gezielte Verbesserung und Optimierung des Gefüges ermöglichen. Auf diesem Wege wird auch ein Beitrag zur Prozesssicherheit geleistet.

Die Graphitmorphologie im lamellaren Gusseisen ist dreidimensional und ähnelt der Struktur eines Salatkopfes [45]. Das zweidimensionale Bild, das aus den gängigen Untersuchungsmethoden resultiert, zeigt den Graphit in Gestalt eines verästelten Skeletts. Das hat die Forschung über die Graphitkeimbildung im Laufe der Jahre sehr erschwert und wurde erst durch moderne Analytik und neue Lösungsansätze ermöglicht. Die Grundsteine für diese Studie sind die Probenherstellung und die Probenanalyse und die Bearbeitung der gewonnenen Kenntnisse.

Die zu untersuchenden Proben aus naheutektischem Gusseisen mit Lamellengraphit wurden stets in zwei Erstarrungszuständen hergestellt. Es wurden Proben gegossen, die abgeschreckt wurden und Proben, die normal erstarrt sind. Der wichtigste Aspekt dabei ist, dass durch das Abschrecken der Proben die Ausbildung des Graphits in einem sehr frühen Stadium angehalten wurde. Für die Untersuchungen war aber auch die gesamte Betrachtung des Gefüges mit Hilfe der nicht abgeschreckten Proben von großer Bedeutung. Außerdem wurden die Proben geimpft und ungeimpft gegossen.

Die Untersuchung der Proben erfolgte mit steigendem Detaillierungsgrad. Dafür wurden sowohl die üblichen Untersuchungsmethoden wie Lichtmikroskopie und REM + EDX/WDX als auch die modernsten Analytik-Methoden mit der Mate-

rialabtragung von Schichten im nm-Bereich mittels FIB + (REM, EDX, WDX) eingesetzt. Als erstes wurde die Eisenmatrix bezüglich eutektischer Körner, Ausscheidungen, Graphitlamellen und zum Schluss Graphitzentren untersucht. Für die genaue Studie der Graphitzentren war eine dreidimensionale Betrachtung des Graphitzentrums notwendig. Dies wurde realisiert, indem ein Graphitzentrum mit Hilfe eines Ionenstrahls (FIB) in 200 nm-Schichten abgetragen wurde. Vor jeder Abtragung wurde die Zusammensetzung (REM+EDX) und die Orientierung der Körner (EBSD) analysiert.

Auf Basis aller mikroskopischen Untersuchungen wurde eine Graphitkeimbildungstheorie in GJL-Schmelzen an Mangansulfidausscheidungen abgeleitet.

Zur Unterstützung und Verifizierung dieser Theorie wurden numerische Simulationen mit den Softwaretools Thermo-Calc und MICRESS durchgeführt. Diese Berechnungen helfen bei dem Verständnis der Bildung von Graphit an Mangansulfid und geben Hinweise auf negative Einflüsse auf die Graphitkeimbildung, wie z. B. erhöhte Ti-Gehalte. Titan bildet zusammen mit Kohlenstoff und Schwefel Ausscheidungen bei einer höheren Temperatur als der, bei der die Mangansulfide entstehen. Dadurch wird der Schwefel, der für die Bildung von Mangansulfiden notwendig ist, die dann als keimbildungsfördernde Fremdsubstrate für Graphit dienen, zu Titancarbosulfid gebunden und steht für MnS nicht mehr zur Verfügung.

Die durchgeführten Untersuchungen gingen über die Fragestellung hinaus und haben versucht, die neu gewonnenen Erkenntnisse für die praktische Nutzung zu erschließen. Zusammenfassend helfen diese der Einstellung eines guten Gefüges über die Gehalte an Mangan und Schwefel, was sonst nur durch das Einsetzen von Impfmitteln möglich wäre. Diese Forschungsarbeit kann aber auch als Wegweiser zur systematischen Entwicklung neuartiger Impfmittel angesehen werden. Die Impfmittel verbessern weiterhin das Gefüge, aber durch eine optimale Kombination aus der chemischen Analyse der Schmelze und dem Gehalt an Impfmitteln kann eine Gefügeoptimierung bei gleichzeitiger Kostenreduzierung ermöglicht werden.

Es bleiben aber auch nach Abschluss dieses Projektes weitere offene Fragen für zukünftige Untersuchungen. Eine nahe liegende Frage ist die Entstehung der Mangansulfide. Die mikroskopischen Beobachtungen zeigen Aluminiumoxide im Zentrum der Mangansulfide. Weitere Gießversuche mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten und die Analyse der resultierenden Proben mit Hilfe der modernsten



---

Analytik könnten aufschlussreiche Daten liefern. Des Weiteren sollten Versuche mit dem Ziel der Analyse des Einflusses einzelner Elemente, die in den Impfmitteln enthalten sind, durchgeführt werden. Es ist die Frage, ob die Impfmittel die MnS-Ausscheidungen zur bevorzugten Keimbildung verändern oder ob die Mangan- und Schwefelgehalte den optimalen Gehalt an notwendigen Impfmitteln bestimmen. Generell ist die Erforschung der Wirkung einzelner Elemente der Impfmittel auf das Gusseisengefüge ein sehr wichtiger Aspekt, der von großer Bedeutung sowohl für die Impfmittelhersteller als auch für die Gusseisengießereien ist.



# Literaturverzeichnis

- [1] BERNIS, H. ; THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe. Stahl und Gusseisen*. 4. Aufl. Springer, 2008
- [2] BARGEL, H. J. ; SCHULZE, G.: *Werkstoffkunde*. 7. Aufl. Springer, 2000
- [3] BECKMANN, J.: *Multifunktionale Bauteile aus Gusseisenwerkstoffen*. Konstruieren mit Gusswerkstoffen, HDT Essen, 2009
- [4] SCHAT, W. (Hrsg.): *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*. 6. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987
- [5] MINKOFF, I.: *The Physical Metallurgy of Cast Iron*. New York, NY : Wiley, 1983
- [6] KURZ, W. ; FISHER, D. J.: *Fundamentals of Solidification*. 3. Aufl. Trans Tech Publications, 1992
- [7] MORROGH, H.: The Solidification of cast iron and the interpretation of results obtained from chilled test pieces. In: *The British Foundryman* 53 (1960), S. 221
- [8] KURZ, W. ; SAHM, P. R.: *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*. Springer Berlin, 1975
- [9] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 2. Aufl. Springer, 2001
- [10] ASKELAND, D. R.: *Materialwissenschaften: Grundlagen, Übungen, Lösungen*. Spektrum Akademischer Verlag, 1996

- [11] LUX, B. ; KURZ, W.: Zur Keimbildung beim Erstarren und Schmelzen von Metallen und Legierungen. In: *Zeitschrift Metallkunde* (1972), S. 594–606
- [12] LEUBE, B.: *Beitrag zur Modellierung der Abkühlung und Kristallisation eutektischer Gußeisenlegierungen mit Lamellengraphit*, TU Bergakademie Freiberg, Diss., 1996
- [13] SCHMIDT, R.: *Ausscheidungsphänomene in Werkstoffen: eine Einführung in die mathematische Modellierung*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1991
- [14] KANANI, N.: *Werkstoffkunde für Oberflächentechniker und Galvaniseure*. Carl Hanser Verlag, 2006
- [15] SAHM, P. R. ; EGRY, I. ; VOLKMANN, T.: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*. Vieweg, 1999
- [16] SKALAND, T. ; GRONG, Ø. ; GRONG, T.: A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: Part I. Inoculation Mechanisms. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 24 (1993), Nr. 10, S. 2321–2345
- [17] SKALAND, T.: *A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron*, NTH University Trondheim, Department of Metallurgy, Diss., 1992
- [18] RIPOSAN, I. ; CHISAMERA, M. ; STAN, S. ; SKALAND, T. ; ONSØIEN, M. I.: Analyses of Possible Nucleation Sites in Ca/Sr Over-Inoculated Gray Irons. In: *Transactions of the American Foundry Society* 109 (2001), S. 1–11
- [19] HEIKAUS, S.: *VDG-Seminar Moderne Technologien zur Herstellung von Gusseisen mit Lamellengraphit – III Impfen von Gusseisen mit Lamellengraphit*. VDG-Weiterbildung, 2003
- [20] WEIS, W.: Importance of Deoxidation in the Crystallization of Cast Iron. In: LUX, B. (Hrsg.) ; MINKOFF, I. (Hrsg.) ; MOLLARD, F. (Hrsg.): *The metallurgy of cast iron: proceedings of the second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron*, Georgi Publishing Company, St. Saphorin, 1974, S. 69–79

- [21] LUX, B. ; TANNENBERGER, H.: Der Einfluß des Impfens auf die Graphitausscheidung in reinen Eisen-Kohlenstoff- und Eisen-Kohlenstoff-Silizium-Schmelzen. In: *Giesserei - Technisch-wissenschaftliche Beihefte* 14 (1962), Nr. 4, S. 193–205
- [22] WANG, Ch. ; FREDERIKSSON, H.: On the mechanism of inoculation of cast iron melts. In: *48th International Foundry Congress*, 1981
- [23] DEFRANCQ, Ch. ; EEGHEM, J. v. ; DE SY, A.: Study of the Inoculation of Gray Cast Irons of the Fe-Al-C System; Development of a new high Strength Gray Iron with Lamellar Graphite. In: *36th International Foundry Congress*, 1969
- [24] LUX, B.: In: *Giessereiforschung* 19 (1967), Nr. 4, 197–202 S.
- [25] FRAS, E. ; LOPEZ, H. F. ; PODRZUCKI, C.: The influence of oxygen on the inoculation process of cast iron. In: *International Journal of Cast Metals Research* 13 (2000), Nr. 2, S. 107–121
- [26] ORTHS, K. ; WEIS, W.: Die Beeinflussung des Kieselsäuregehaltes von Gusseisen durch die Schmelztechnik. In: *Giessereiforschung* 25 (1973), Nr. 1, S. 9–19
- [27] HOFMANN, E. ; ORTHS, K.: Deoxidation and Inoculation of Iron-Carbon Casting Alloys and the Deterioration of the Deoxidation Effect With Time. In: *Giesserei* 67 (1980), Nr. 20, S. 620–628
- [28] ORTHS, K. ; WEIS, W. ; LAMPIC, M.: Einflüsse von Formstoff und Form, Schmelzföhrung und Desoxidation auf die Entstehung verdeckter Fehler bei Gusseisen. In: *Giessereiforschung* 27 (1975), Nr. 4, S. 113–128
- [29] WEISE, J. ; MAI, R.: Modellierung der Erstarrungskinetik von eutektischem Gusseisen mit Lamellengraphit unter Berücksichtigung der Impfbehandlung. In: *Giessereiforschung* 51 (1999), Nr. 1
- [30] FRAS, E. ; PODRZUCKI, C. ; LOPEZ, H. F.: Impfen von Gusseisenschmelzen: Teil 1. Beeinflussung der Keimbildung für die Graphitausscheidung und des Oxidationsgrades von ungeimpftem und geimpftem Gusseisen mit Lamellengraphit. In: *Giessereiforschung* 50 (1998), Nr. 2, S. 80–87

- [31] HASSE, S. ; BRUNHUBER, E.: *Giesserei Lexikon*. 18. Aufl. Fachverlag Schiele & Schön, 2001
- [32] BOYES, J. W.: Influence of Manganese and Sulfur Contents on Chill and Mottle Formation. In: *BCIRA Journal* 10 (1962), Nr. 5, S. 568–579
- [33] The Metals Society (Veranst.): *Solidification Technology in the Foundry and Cast House*. Bartholomew Press, 1980 . – Proc. Int. Conf. organized by the Applied Metallurgy and Metals Technology Group of The Metals Society, University of Warwick, Coventry
- [34] SKJEGSTAD, N. T. ; SKALAND, T.: Inoculation of Grey and Ductile Iron. In: *World Foundry Congress, Bombay, India* Institute of British Foundrymen, 1996
- [35] GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROMETALLURGIE (Hrsg.): *Einfluss und praktische Anwendung der Legierungselemente bei Stahl und Gusseisen*. Gesellschaft für Elektrometallurgie m.b.H., 1962
- [36] ELKEM (Hrsg.): *Technische Information 12; Wirkungen von Begleit- und Spurenelementen in Gusseisen*. 2008
- [37] NAKAE, H.: Influence of inoculation on solidification in cast iron. In: *International Journal of Cast Metals Research* 21 (2008), Nr. 1-4, S. 7–10
- [38] PELHAN, C.: Einfluß einiger Elemente auf die Entwicklung der eutektischen Zelle. In: *Gießerei-Praxis* (1962), Nr. 11, S. 184–189
- [39] ZIEGLER, R.: Der Einfluß von Mangan und Schwefel auf die Beschaffenheit von Gußeisen mit Blattgraphit. In: *Gießerei-Rundschau* (1963), Nr. 10, S. 19–28
- [40] ZIEGLER, R.: Effect of Minor Elements on the Structure of Cast Iron. In: *Trans. AFS* (1975), Nr. 83, S. 363
- [41] STEFANESCU, D. M.: Thermodynamic Properties of Iron-Base Alloys. In: *ASM Handbook Casting* Bd. Volume 15. ASM International, 1988, S. 61–70
- [42] CHISAMERA, M. ; RIPOSAN, I. ; STAN, S. ; WHITE, D. ; GRASMO, G.: Graphite nucleation control in grey cast iron. In: *International Journal of Cast Metals Research* 21 (2008), Nr. 1-4, S. 39–44

- [43] ONSØIEN, M. I. ; SKALAND, T.: Preconditioning of Gray Iron Melts using Ferrosilicon or Silicon Carbide. In: *Transactions of the American Foundry Society* 109 (2001), S. 1–12
- [44] LIESENBERG, O. ; WITTEKOPF, D.: *Stahlguß- und Gußeisenlegierungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1992
- [45] PATTERSON, W. ; ENGLER, S. ; AMMANN, D. ; BOENISCH, D. ; BRAND, H. ; DIETZEL, G. ; ISKE, F. ; KOPPE, W. ; NEUMANN, F. ; STANDKE, W.: Der Werkstoff Gußeisen. In: *Handbuch der Gießerei-Technik*. Springer, 1958
- [46] NEUMANN, F.: *Gußeisen: Schmelztechnik, Metallurgie, Schmelzbehandlung*. 2. Aufl. Expert-Verlag, 1999
- [47] THERMO-CALC SOFTWARE AB: *Thermo-Calc Software User's Guide Version Q*. Stockholm, Sweden: Foundation of Computational Thermodynamics, 2004
- [48] ACCESS E.V.: *MICRESS – the MICRostructure Evolution Simulation Software*. <http://www.micress.de>. Version: 2009. – [Online; Stand 10. November 2008]
- [49] BÖTTGER, B. ; EIKEN, J. ; STEINBACH, I.: Phase field simulation of equiaxed solidification in technical alloys. In: *Acta Materialia* 54 (2006), Nr. 10, S. 2697–2704
- [50] EIKEN, J. ; BÖTTGER, B. ; STEINBACH, I.: Multiphase-field approach for multicomponent alloys with extrapolation scheme for numerical application. In: *Physica D Phys Rev E* 73 (1999), S. 066122
- [51] WIEDEMEIER, H. ; SCHÄFER, H.: Das Gleichgewicht  $\text{MnS}$ ,  $\text{f}+\text{C}=\text{Mn}$ ,  $\text{g}+\text{CS}$ ,  $\text{g}$  und die Bildungsenthalpie des Kohlenstoffmonosulfids. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 326 (1964)
- [52] SOMMERFELD, A. ; TONN, B.: Graphitkeimbildung in GJL-Schmelzen. In: *Giesserei* 95 (2008), Nr. 8, S. 72–75
- [53] SOMMERFELD, A. ; TONN, B.: Theory of Graphite Nucleation in Lamellar Graphite Cast Iron. In: *International Journal of Metalcasting* 3 (2009), Nr. 4, S. 39–47

- [54] WECK, E. ; LEISTNER, E.: *Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren; Teil III: Nichteisenmetalle, Hartmetalle und Eisenwerkstoffe, Nickel-Basis-und Kobalt-Basis-Legierungen*. Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf, 1986
- [55] SOMMERFELD, A. ; BÖTTGER, B. ; TONN, B.: Graphite Nucleation in Cast Iron Melts Based on Solidification Experiments and Microstructure Simulation. In: *Journal of Materials Science and Technology* 24 (2008), Nr. 3, S. 321–324
- [56] SOMMERFELD, A. ; TONN, B.: Manganese and sulphur influence on the nucleation of graphite in cast iron melts. In: *Giessereiforschung* 60 (2008), Nr. 2, S. 2–5
- [57] SOMMERFELD, A. ; TONN, B.: Nucleation in cast iron melts. In: *SP07 Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing*. Sheffield, United Kingdom, 23–25 July 2007, S. 467–471
- [58] SOMMERFELD, A. ; TONN, B.: Nucleation of graphite in cast iron melts depending on manganese, sulphur and oxygen. In: *International Journal of Cast Metals Research* 21 (2008), Nr. 1-4, S. 23–26
- [59] SOMMERFELD, A. ; TONN, B.: Graphite nucleation in grey cast iron melts. In: *Casting Plant and Technology International* 24 (2008), Nr. 4



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Haupteinflussgrößen auf das Gefüge und damit auf die mechanischen Eigenschaften . . . . .	2
1.2	Übersicht der Gießversuche . . . . .	3
2.1	Formen der Graphitusbildung [3] . . . . .	5
2.2	Fe-C Diagramm bei 2,3 % Si (mit Thermo-Calc berechnetes Diagramm) . . . . .	7
2.3	Abhängigkeit der freien Enthalpie $G$ des flüssigen und des festen Zustandes von der Temperatur $T$ [4] . . . . .	9
2.4	Änderung der freien Enthalpie $\Delta G$ in Abhängigkeit vom Keimradius $r$ ( $\Delta G^*$ : maximale Keimbildungsarbeit) [14] . . . . .	10
2.5	Entstehung eines kalottenförmigen Metallkeims an der Tiegelwand durch heterogene Keimbildung [14] . . . . .	12
2.6	Keimbildungsförderndes Fremdsupstrat in GJS: Mitte: $CaS/MgS$ Schale: $MgO * SiO_2/2MgO * SiO_2$ Oberfläche: $XO * SiO_2/XO * Al_2O_3 * 2SiO_2$ [17] . . . . .	13
2.7	Keimbildungsförderndes Fremdsupstrat in GJL, Kern enthält Si, Al und O, Schale enthält hauptsächlich Mn und S [19] . . . . .	13
2.8	Einfluss von Legierungselementen auf die eutektische Temperatur im Gleichgewichtszustand für das stabile und metastabile System	17
2.9	A: Schematischer Verlauf der freien Enthalpie als Funktion der Temperatur für die feste und flüssige Phase, B: Zusammenhang von Phasendiagramm und den Gibbs-Energien der Phasen . . . .	21

2.10	Schematische Darstellung des Zusammenspiels der thermodynamischen Daten, der Diffusion sowie der Grenzflächeneigenschaften bei der Gefügeausbildung . . . . .	22
3.1	Prinzipskizze der Schmelzeführung . . . . .	29
3.2	In Wasser abgeschreckte (1) und nicht abgeschreckte (2) Proben, TE = eutektische Temperatur [52] . . . . .	31
3.3	Versuchsaufbau zur Herstellung der Proben [53] . . . . .	32
3.4	Sägeplan eines Gusskörpers . . . . .	32
3.5	Abtrag von Schichten durch FIB an einer präparierten Probe . . .	35
4.1	Einfluss verschiedener Impfmittel auf die Makrostruktur nicht abgeschreckter Proben, Versuchsnummer II 1-4 . . . . .	38
4.2	Beispiel: MnS, TiN, MnS+Al-Oxid, Versuchsnummer II 2 . . . . .	40
4.3	Ausscheidungen in der GJL-Matrix, Kern: Aluminiumoxid, Schale MnS bzw. TiN a), b) ungeimpfte und nicht abgeschreckte Probe, Versuchsnummer II 1 c) ungeimpfte und abgeschreckte Probe, Versuchsnummer I 1 d) mit Ultraseed geimpfte und abgeschreckte Probe, Versuchsnummer I 2 . . . . .	41
4.4	Mapscanning, MnS-Ausscheidung in Graphitlamellen a) abgeschreckte Probe, b) nicht abgeschreckte Probe, beide nicht geimpft, a: Versuchsnummer I 1, b: Versuchsnummer II 1 . . . . .	42
4.5	REM-Aufnahmen der Zentren der Graphitlamellen einer abgeschreckten, nicht geimpften Probe, Versuchsnummer III 2 a) Graphitzentrum mit einem MnS-Partikel im Zentrum, b) Graphitzentrum mit Graphit im Zentrum . . . . .	44
4.6	REM-Aufnahmen bei der Ionenätzung eines Graphitzentrums einer mit Ultraseed geimpften und abgeschreckten Probe, Versuchsnummer III 1 . . . . .	45
4.7	REM-Aufnahme, EBSD- und EDX-Mapping bei der Scheibe 21 des untersuchten Graphitkorns, Versuchsnummer III 1 . . . . .	46
4.8	3D Darstellung des Graphitkorns, links: Scheibe 21, rechts: der gesamte untersuchte Bereich, Versuchsnummer III 1 [55] . . . . .	46

4.9	MnS im Zentrum der Graphitlamellen, links: abgeschreckte Probe, rechts: nicht abgeschreckte Probe, beide Proben wurden mit Ultraseed geimpft, Versuchsnummer III 1, 3 [56], [57] . . . . .	47
4.10	Einfluss der Mn- und S-Gehalte und des Mn/S-Verhältnisses auf das Gefüge, Versuchsnummer IV und V [58] . . . . .	50
4.11	Lichtmikroskopische Aufnahmen zur Untersuchung des Einflusses des Mg-Gehaltes auf die Graphitbildung, Versuchsnummer VI 18, 22, 26 . . . . .	52
4.12	REM+EDX/WDX-Untersuchung von Graphitzentren mit MnS (a) bzw. MnSMg (b) im Zentrum; a: Versuchsnummer VI 20, b: Versuchsnummer VI 23 . . . . .	52
4.13	Gemessene Ausscheidungen in der Matrix: MnSMg und MnSMg+ Aluminiumoxid . . . . .	53
4.14	MnSMg-Partikel und ihrer chemische Zusammensetzung, entnommen einer Probe mit 0,001 % Mg (a) und einer Probe mit 0,017 % Mg (b); a: Versuchsnummer VI 20, b: Versuchsnummer VI 24 . . . . .	53
4.15	Einfluss des Ti-Gehaltes auf das Gefüge - Lichtmikroskopie, Versuchsnummer VII 30 . . . . .	56
4.16	Einfluss des Ti-Gehaltes auf das Gefüge - Ausscheidungen, Versuchsnummer VII 30 . . . . .	57
4.17	Scheil-Diagramm im stabilen System . . . . .	61
4.18	Scheil-Diagramm im metastabilen System . . . . .	61
4.19	Schematischer Vergleich des Ergebnisses einer Thermo-Calc-Erstarrungssimulation (gerade Linie) für das stabile System mit einer experimentell ermittelten Abkühlkurve . . . . .	64
4.20	Vergleich der experimentellen (links) und der simulierten Abkühlungskurven (rechts) . . . . .	66
4.21	Die Morphologie der Primärphase nach 10 bzw. 17 Sekunden Erstarrungszeit (dargestellt ist die örtliche C-Verteilung) . . . . .	67
4.22	Ti <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -Partikel und ihre räumliche Verteilung, nach 17 bzw. 77 Sekunden, links ist ein Ausschnitt der C-Verteilung, rechts die Ti-Verteilung dargestellt . . . . .	67

4.23 MnS-Partikel und ihre räumliche Verteilung nach 45 bzw. 77 Sekunden, Mn-Verteilung . . . . .	68
4.24 Verlauf der thermodynamischen Unterkühlung der Graphitphase (durchgezogene Linie) und der Zementitphase (gestrichelte Linie) während der Erstarrung, aufgetragen gegen die Temperatur. Oberhalb der Null-Linie (gepunktete Linie) ist die jeweilige Phase stabil	69
4.25 Verlauf des maximalen (durchgezogene Linie) und mittleren (gestrichelte Linie) MnS-Partikelradius während der Erstarrung, aufgetragen gegen die Temperatur . . . . .	70
4.26 Verlauf der kritischen Unterkühlung unter Annahme vollständiger Benetzung für die maximale (durchgezogene Linie) und mittlere MnS-Partikelgröße (gestrichelte Linie). Als rote gepunktete Linie ist gleichzeitig die laut MICRESS-Simulation vorhandene effektive Unterkühlung der Schmelze bezüglich der Graphitbildung aufgetragen . . . . .	71
4.27 MICRESS-Simulation der Graphit-Entstehung, Mn-Verteilung. Die weißen Punkte repräsentieren MnS-Partikel, an denen der blau erscheinende Graphit entsteht [53], [55], [59] . . . . .	72
4.28 Einfluss der Variation des Mn-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur . . . . .	76
4.29 Einfluss der Variation des S-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur . . . . .	76
4.30 Einfluss der Variation des Ti-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur . . . . .	77
4.31 Einfluss der Variation des C-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur . . . . .	77
4.32 Einfluss der Variation des Si-Gehalts auf die Graphitbildungstemperatur . . . . .	78
4.33 Einfluss der Variation der Abkühlgeschwindigkeit auf die Graphitbildungstemperatur . . . . .	78

# Tabellenverzeichnis

3.1	Versuchsplan A zu den Vorversuchen . . . . .	26
3.2	Chemische Zusammensetzung der Impfmittel . . . . .	26
3.3	Versuchsplan B . . . . .	27
3.4	Versuchsplan C . . . . .	28
3.5	Beispiel für Gattierungsberechnung . . . . .	30
4.1	Ergebnisse der Sauerstoffmessungen in den Proben der Gießserie V und VI . . . . .	54
4.2	Elemente und deren Grenzen der Thermo-Calc Datenbank TCFE3	59
4.3	Chemische Zusammensetzung der Probe I4 aus der Vorversuchsse- rie in Gewichtsprozent . . . . .	59
4.4	Auswahl der relevanten Legierungselemente anhand des Einflus- ses auf die Bildungstemperaturen der ersten 5 Festphasen bei der metastabilen Scheil-Erstarrung . . . . .	63
4.5	Auf Basis der Sensitivitätsanalyse reduzierte (vereinfachte) chemi- sche Zusammensetzung in Gewichtsprozent . . . . .	64
4.6	Liquidustemperatur der bei der stabilen Erstarrung auftretenden Phasen, für die Referenzlegierung sowie für die jeweils in einem Ele- ment variierte Zusammensetzung. In der mit „Differenz“ gekenn- zeichneten Zeile ist die jeweilige Differenz zur Referenzlegierung angegeben. Die Temperaturangaben sind in Kelvin dargestellt . . .	73

